

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE COMPOSITIONS, METHOD FOR MAKING, AND METHOD FOR ELECTRICAL CONDUCTIVITY ENHANCEMENT

Publication number: WO0237507

Publication date: 2002-05-10

Inventor: TODT MICHAEL LESLIE; RODRIGUES DAVID ERNEST; TING SAI-PEI

Applicant: GEN ELECTRIC (US)

Classification:

- international: C08L101/00; C08K3/02; C08K5/00; C08K7/06; H01B1/12; H01B1/22; H01B1/24; H01B13/00; C08L101/00; C08K3/00; C08K5/00; C08K7/00; H01B1/12; H01B1/22; H01B1/24; H01B13/00; (IPC1-7): H01B1/22; H01B1/12; H01B1/24

- european: H01B1/12; H01B1/12D; H01B1/22; H01B1/24

Application number: WO2001US22468 20010717

Priority number(s): US20000705265 20001103

Also published as:

US6599446 (B1)

EP1338016 (A0)

CN1471713 (A)

CN1229818C (C)

Cited documents:

US5382622

US4451536

EP0582919

XP002184647

JP7085722

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract of WO0237507

Inclusion of relatively small amounts of organic ionic species, such as calcium stearate, in the preparation of an electrically conductive polymer composite composition provides a composition having enhanced electrical properties relative to the composite composition lacking the added organic ionic species. As a result of this enhancement, normally insulating materials which rely upon a conductive filler to render them electrically conductive, can be made to achieve a given level of conductivity using less of the conductive filler than would otherwise be required. As a result, the adverse effects of the conductive filler on the polymer's physical properties can be minimized while maintaining a high level of electrical conductivity.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-513216

(P2004-513216A)

(43) 公表日 平成16年4月30日(2004. 4. 30)

(51) Int.Cl.⁷C08L 101/00
C08K 3/02
C08K 5/00
C08K 7/06
H01B 1/22

F 1

C08L 101/00
C08K 3/02
C08K 5/00
C08K 7/06
H01B 1/22

テーマコード(参考)

4 J 002
5 G 301

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 109 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-540164 (P2002-540164)	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
(86) (22) 出願日	平成13年7月17日 (2001. 7. 17)	(74) 代理人	100093908 弁理士 松本 研一
(85) 翻訳文提出日	平成15年5月2日 (2003. 5. 2)	(74) 代理人	100105588 弁理士 小倉 博
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/022468	(74) 代理人	100106541 弁理士 伊藤 信和
(87) 國際公開番号	W02002/037507		
(87) 國際公開日	平成14年5月10日 (2002. 5. 10)		
(31) 優先権主張番号	09/705, 265		
(32) 優先日	平成12年11月3日 (2000. 11. 3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】導電性ポリマー複合材組成物、製造方法及び導電性向上方法

(57) 【要約】

導電性ポリマー複合材組成物の製造に際して比較的少量の有機イオン種（ステアリン酸カルシウムなど）を配合すると、有機イオン種を添加しない複合材組成物に比べて向上した電気的性質を有する組成物が得られる。このような向上の結果、導電性充填材に頼って導電性を付与している通常は絶縁性の材料に関し、本来ならば必要とされる量より少ない量の導電性充填材を用いて所定レベルの導電性を達成できる。その結果、高レベルの導電性を維持しつつ、ポリマーの物性に対する導電性充填材の悪影響を最小限に抑えることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 有機ポリマーマトリックスと、
 (B) 導電性充填材と、
 (C) カルボン酸の塩、チオカルボン酸の塩、ジチオカルボン酸の塩、スルホン酸の塩、スルフィン酸の塩、ホスホン酸の塩、ホスフィン酸の塩、及びこれらの混合物からなる群から選択される導電性向上剤
 を含んでなる導電性ポリマー複合材組成物。

【請求項 2】

成分 (A) が、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリエステル、
 ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、オレフィンポリマー、ポリウレタン及びポリカーボネートからなる群から選択される
 1種以上の熱可塑性樹脂を含む、請求項 1 記載の組成物。 10

【請求項 3】

成分 (A) が、ポリエボキシド、フェノール樹脂、ポリビスマレイミド、天然ゴム、合成ゴム、シリコーンゴム及び熱硬化性ポリウレタンからなる群から選択される 1種以上の熱硬化性樹脂を含む、請求項 1 記載の組成物。 20

【請求項 4】

(A) 有機ポリマーマトリックスと、
 (B) 導電性充填材と、
 (C) 下記の構造 X I I I を有する導電性向上剤
 を含んでなる導電性ポリマー複合材組成物。

$R^{3,7} - (Q^1)_r$

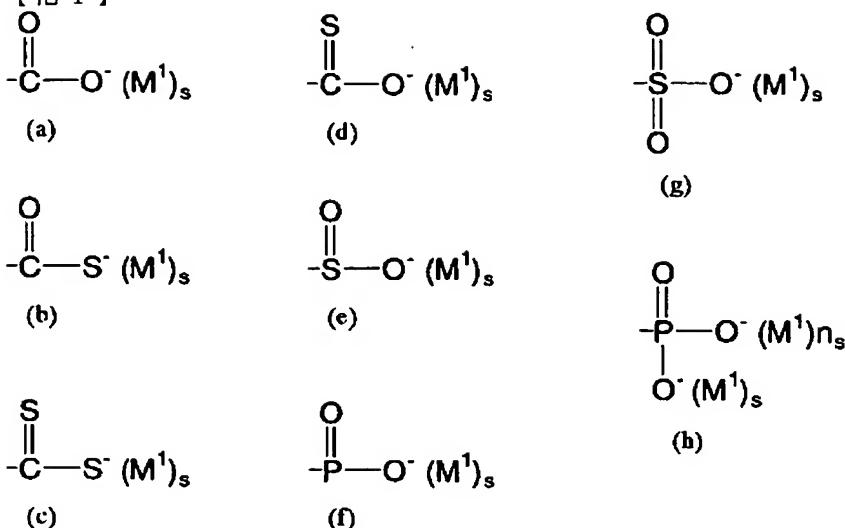
X I I I

式中、 $R^{3,7}$ は $C_1 \sim C_{4,0}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{4,0}$ 脂環式基又は $C_4 \sim C_{4,0}$ 芳香族基であり、該基は任意には 1 以上の置換基で置換されていてもよく、該置換基は各々独立にハロゲン、アミノ、アンモニウム、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{4,0}$ ジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{4,0}$ トリアルキルアンモニウム、 $C_4 \sim C_{4,0}$ アリールアミノ、 $C_4 \sim C_{4,0}$ ジアリールアミノ、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルキルスルホニル、 $C_3 \sim C_{4,0}$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{4,0}$ アリール、 $C_4 \sim C_{4,0}$ アリールオキシ、 $C_4 \sim C_{4,0}$ アリールチオ、 $C_4 \sim C_{4,0}$ アリールスルフィニル、 $C_4 \sim C_{4,0}$ アリールスルホニル、ヒドロキシスルホニル、ヒドロキシ、メルカプト、シアノ、オキソ、イミノ、アミノイミノ、ヒドロキシイミノ、アルコキシイミノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、カルボキシル、カルボキシレート、チオカルボキシル、ジチオカルボキシル、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルコキシチオカルボニル、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルキルチオカルボニル又はホスホニル基であり。 30

r は 0 ~ 約 10 の値を有する整数であり、

各 Q^1 は独立に以下の構造 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g) 又は (h) である。 40

【化 1】



式中、 M^1 は、一価金属陽イオン、二価金属陽イオン、三価金属陽イオン、アンモニウムイオン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ アルキルアンモニウムイオン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ ジアルキルアンモニウムイオン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ トリアルキルアンモニウムイオン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ テトラアルキルアンモニウムイオン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{40}$ テトラアリールホスホニウムイオン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ トリアルキルスルホニウムイオン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{40}$ トリアリールスルホニウムイオン及び $\text{C}_4 \sim \text{C}_{40}$ アリール- $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ ジアルキルスルホニウムイオンからなる群から選択され

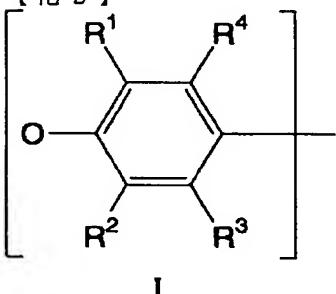
s は 1、 $1/2$ 又は $1/3$ の値を有する整数又は分数である。

【請求項 5】

前記有機ポリマーマトリックスが、以下の群から選択される構造単位を含む 1 種以上のポリマーを含む、請求項 4 記載の組成物。

(1) 下記の構造 I のポリフェニレンエーテル構造単位

【化 2】

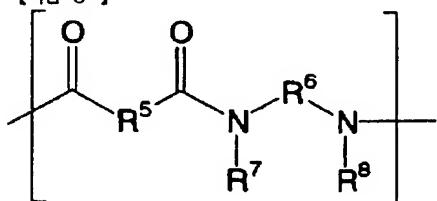


I

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は独立に水素、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アリール又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルである。)

(2) 下記の構造 II 及び構造 III のポリアミド構造単位

【化 3】



II

(式中、 R^5 及び R^6 は独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アリーレン又は C

10

20

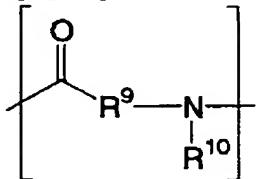
30

40

50

$R^5 \sim R^{10}$ は独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルである。)

【化4】



III

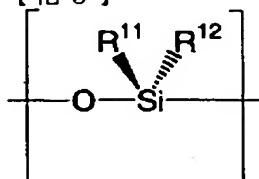
10

(式中、 R^9 は $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ アリーレン又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキレンであり、

R^{10} は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルである。)

(3) 下記の構造 IV のポリシロキサン構造単位

【化5】



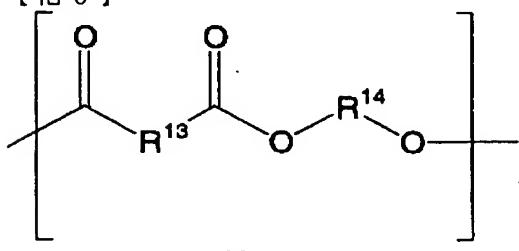
IV

20

(式中、 R^{11} 及び R^{12} は独立に $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルである。)

(4) 下記の構造 V 及び構造 VI のポリエステル構造単位

【化6】

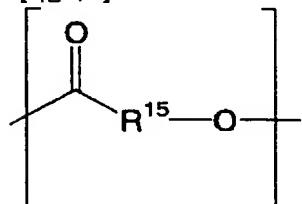


V

30

(式中、 R^{13} 及び R^{14} は独立に $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ アリーレン又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキレンである。)

【化7】



VI

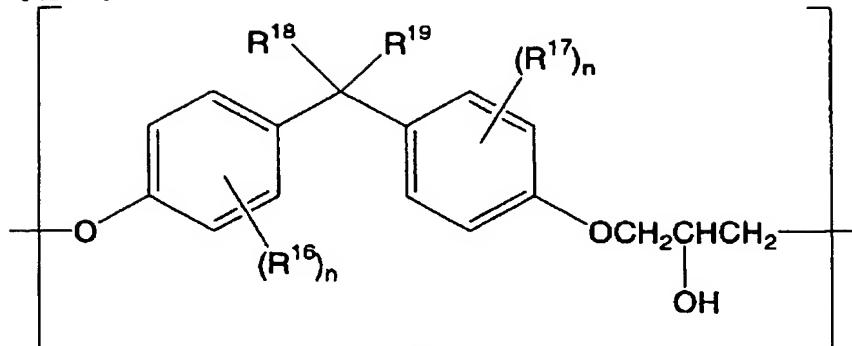
40

(式中、 R^{15} は $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ アリーレン又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキレンである。)

(5) 下記の構造 VII のポリエポキシド構造単位

50

【化 8】



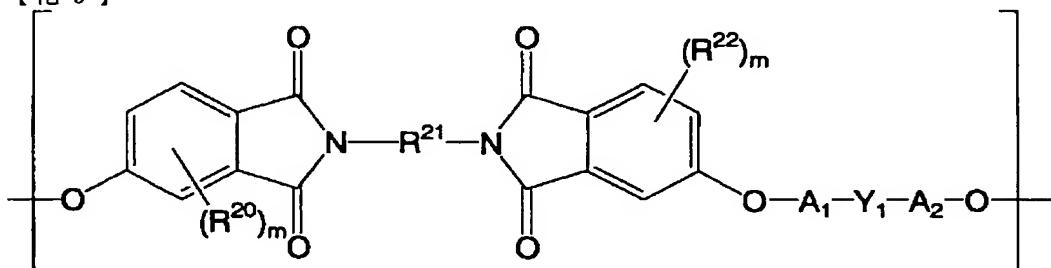
VII

(式中、各 R^{16} 及び各 R^{17} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 R^{18} 及び R^{19} は独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、さらに R^{18} と R^{19} とが一緒に $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式環を形成していてもよく、該 $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式環は 1 以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_5 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル基或いはこれらの組合せで置換されていてもよく、 n は 0 ~ 4 の整数である。)

10

(6) 下記の構造 VIII のポリエーテルイミド構造単位

【化 9】



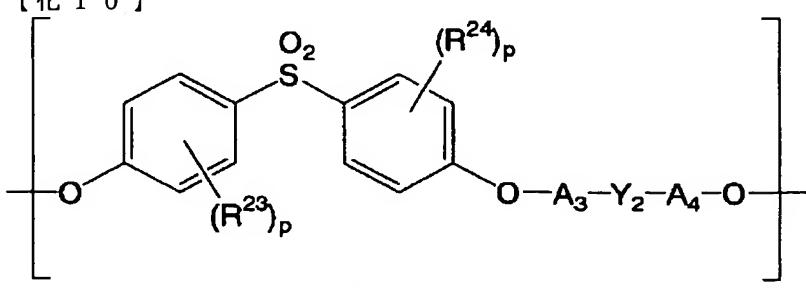
VIII

(式中、各 R^{20} 及び各 R^{22} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 R^{21} は $C_2 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ アリーレン又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキレンであり、 A^1 及び A^2 は各々単環式二価アリール基であり、 Y^1 は A^1 と A^2 を炭素原子 1 又は 2 個で隔てる橋かけ基であり、 m は 0 ~ 3 の整数である。)

20

(7) 下記の構造 IX のポリエーテルスルホン構造単位

【化 10】



IX

(式中、各 R^{23} 及び各 R^{24} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$

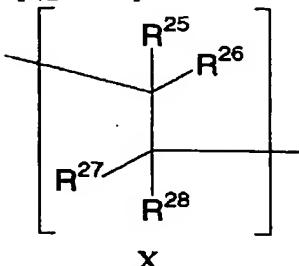
40

50

アリール、C₅～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであり、
A³及びA⁴は各々単環式二価アリール基であり、Y²はA³とA⁴を炭素原子1又は2
個で隔てる橋かけ基であり、
pは0～3の整数である。)

(8) 下記の構造Xのオレフィンポリマー構造単位

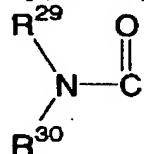
【化11】



10

(式中、R²⁵、R²⁶、R²⁷及びR²⁸は各々独立にハロゲン、シアノ、カルボキシル、C₁～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₅～C₂₁アラルキル、C₅～C₂₀シクロアルキル又は次の基である。)

【化12】

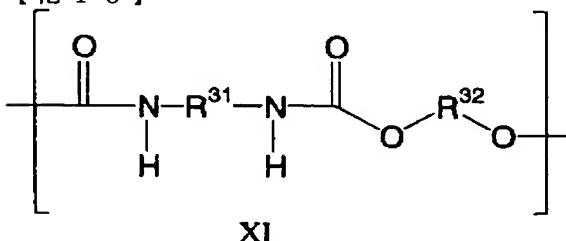


20

式中、R²⁹及びR³⁰はC₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであるか、或いはR²⁹とR³⁰とが一緒にC₅～C₂₀脂環式基を形成する。)

(9) 下記の構造XIのポリウレタン構造単位

【化13】

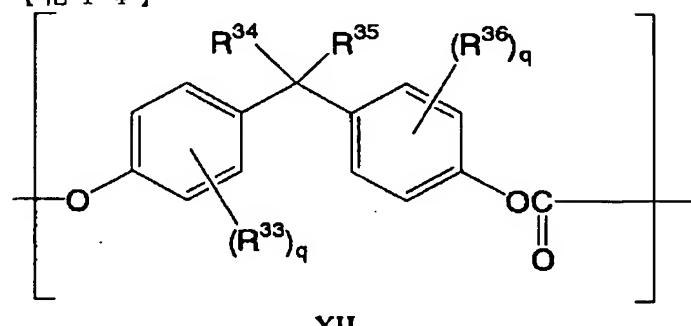


30

(式中、R³¹及びR³²は独立にC₂～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン、C₄～C₂₀ジアリーレン、C₄～C₂₀ジアラルキレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンである。)

(10) 下記の構造XIIのポリカーボネート構造単位

【化14】



40

50

(式中、各 $R^{3,3}$ 及び各 $R^{3,6}$ は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{2,0}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{2,0}$ アリール、 $C_7 \sim C_{2,1}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{2,0}$ シクロアルキルであり、 $R^{3,4}$ 及び $R^{3,5}$ は独立に水素、 $C_1 \sim C_{2,0}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{2,0}$ アリール、 $C_7 \sim C_{2,1}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{2,0}$ シクロアルキルであり、さらに $R^{3,4}$ と $R^{3,5}$ とが一緒に $C_4 \sim C_{2,0}$ 脂環式環を形成していてもよく、該 $C_4 \sim C_{2,0}$ 脂環式環は 1 以上の $C_1 \sim C_{2,0}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{2,0}$ アリール、 $C_5 \sim C_{2,1}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{2,0}$ シクロアルキル基或いはこれらの組合せで置換されていてもよく、 q は 0 ~ 4 の整数である。)

【請求項 6】

前記導電性充填材 (B) が、

10

カーボンフィブリル、

カーボンブラック、

炭素繊維、及び

金属粒子

からなる群の 1 種以上を含む、請求項 4 記載の組成物。

【請求項 7】

当該組成物の総重量を基準にして、成分 (A) が約 50 ~ 約 99.9 % の量で存在し、成分 (B) が約 0.1 ~ 約 20 % の量で存在し、成分 (C) が約 0.001 ~ 約 10 % の量で存在する、請求項 4 記載の組成物。

20

【請求項 8】

前記導電性向上剤が 1 種以上のモノー、ジー、トリー又はテトラーカルボン酸の金属塩からなる群から選択される、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

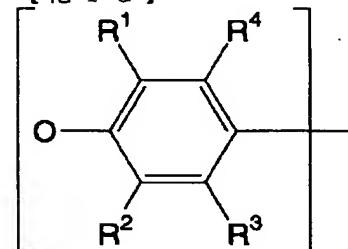
前記金属塩が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、銀、亜鉛、カドミウム及びスズの陽イオンからなる群から選択される 1 種以上の陽イオンを含む、請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】

前記有機ポリマーマトリックス (A) が、

30

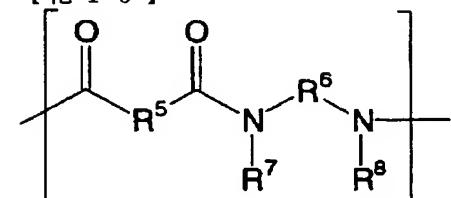
【化 15】



I

(式中、 $R^{1,4}$ は独立に水素又はメチルである。)、

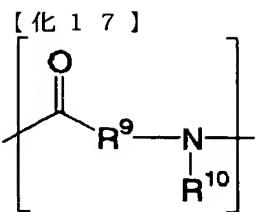
【化 16】



II

40

(式中、 $R^{5,6}$ は独立に $C_2 \sim C_{1,0}$ アルキレンであり、 R^7 及び R^8 は独立に水素又はメチルである。)、及び



(式中、R⁹はC₁～C₂₀アルキレンであり、R¹⁰は水素又はメチルである。) からなる群から選択される構造単位を含む1種以上のポリマーを含む、請求項9記載の組成物。 10

【請求項11】

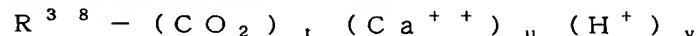
さらに1種以上の耐衝撃性改良剤を含み、該耐衝撃性改良剤が当該組成物の総重量を基準にして約0.1～約20重量%の量で存在する、請求項10記載の組成物。

【請求項12】

成分(A)がポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)及びナイロン6,6を含み、成分(B)がカーボンフィブリルを含み、成分(C)がステアリン酸カルシウムを含む、請求項11記載の組成物。

【請求項13】

前記導電性向上剤(C)が、



XIV

(式中、R^{3,8}はC₁～C₄₀脂肪族基、C₃～C₄₀脂環式基又はC₄～C₄₀芳香族基であり、

tは1～10の値を有する整数であり、

uは1/2～5の値を有する整数又は半整数であり、

vはt～2uの値を有する整数である。)

からなる群の1種以上である、請求項1記載の組成物。

【請求項14】

成分(B)が高分子酸の塩である、請求項1記載の組成物。

【請求項15】

(A)有機ポリマーマトリックスと、

(B)導電性充填材と、

(C)カルボン酸の塩、チオカルボン酸の塩、ジチオカルボン酸の塩、スルホン酸の塩、スルフィン酸の塩、ホスホン酸の塩、ホスフィン酸の塩、及びこれらの混合物からなる群から選択される導電性向上剤

を含む導電性ポリマー複合材組成物の製造方法であって、成分(A)、(B)及び(C)を溶融加工条件下で混合することを含んでなる方法。

【請求項16】

成分(A)が、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、オレフィンポリマー、ポリウレタン及びポリカーボネートからなる群から選択される1種以上の熱可塑性樹脂を含む、請求項15記載の方法。

【請求項17】

成分(A)が、ポリエボキシド、フェノール樹脂、ポリビスマレイミド、天然ゴム、合成ゴム、シリコーンゴム及び熱硬化性ポリウレタンからなる群から選択される1種以上の熱硬化性樹脂を含む、請求項15記載の方法。

【請求項18】

(A)有機ポリマーマトリックスと、

(B)導電性充填材と、

20

30

50

(C) 下記の構造 X I I I を有する導電性向上剤

を含む導電性ポリマー複合材組成物の製造方法であつて、成分 (A)、(B) 及び (C) を溶融加工条件下で混合することを含んでなる方法。

$R^{3-7} - (Q^1)_r$

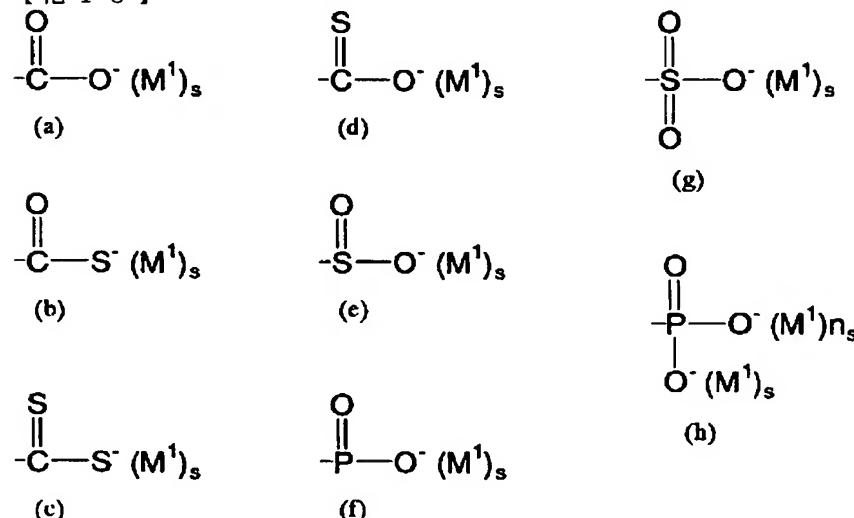
X I I I

(式中、 R^{3-7} は $C_1 \sim C_{40}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{40}$ 脂環式基又は $C_4 \sim C_{40}$ 芳香族基であり、該基は任意には 1 以上の置換基で置換されていてもよく、該置換基は各々独立にハロゲン、アミノ、アンモニウム、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{40}$ ジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{40}$ トリアルキルアンモニウム、 $C_4 \sim C_{40}$ アリールアミノ、 $C_4 \sim C_{40}$ ジアリールアミノ、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキルスルホニル、 $C_3 \sim C_{40}$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{40}$ アリール、 $C_4 \sim C_{40}$ アリールオキシ、 $C_4 \sim C_{40}$ アリールチオ、 $C_4 \sim C_{40}$ アリールスルフィニル、 $C_4 \sim C_{40}$ アリールスルホニル、ヒドロキシスルホニル、ヒドロキシ、メルカプト、シアノ、オキソ、イミノ、アミノイミノ、ヒドロキシイミノ、アルコキシイミノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、カルボキシル、カルボキシレート、チオカルボキシル、ジチオカルボキシル、 $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシチオカルボニル、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキルチオカルボニル又はホスホニル基であり、

r は 0 ~ 約 10 の値を有する整数であり、

各 Q^1 は独立に下記の構造 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g) 又は (h) である。)

【化 18】



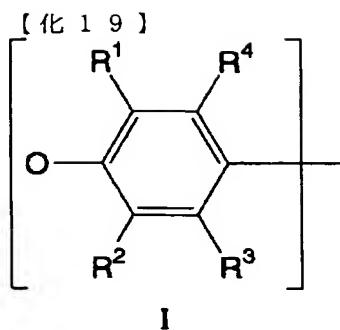
(式中、 M^1 は、一価金属陽イオン、二価金属陽イオン、三価金属陽イオン、アンモニウムイオン、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキルアンモニウムイオン、 $C_1 \sim C_{40}$ ジアルキルアンモニウムイオン、 $C_1 \sim C_{40}$ トリアルキルアンモニウムイオン、 $C_1 \sim C_{40}$ テトラアルキルアンモニウムイオン、 $C_4 \sim C_{40}$ テトラアリールホスホニウムイオン、 $C_1 \sim C_{40}$ トリアルキルスルホニウムイオン、 $C_4 \sim C_{40}$ トリアリールスルホニウムイオン及び $C_4 \sim C_{40}$ アリール-C₁ ~ C₄₀ ジアルキルスルホニウムイオンからなる群から選択され、

s は 1、1/2 又は 1/3 の値を有する整数又は分数である。)

【請求項 19】

前記有機ポリマー・マトリックスが、以下の群から選択される構造単位を含む 1 種以上のポリマーを含む、請求項 18 記載の方法。

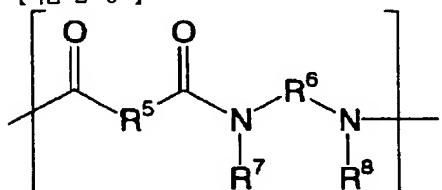
(1) 下記の構造 I のポリフェニレンエーテル構造単位



(式中、R¹～R⁴は独立に水素、ハロゲン、C₁～C₁₀アルキル、C₄～C₂₀アリール又はC₄～C₂₀シクロアルキルである。)

(2) 下記の構造II及び構造IIIのポリアミド構造単位

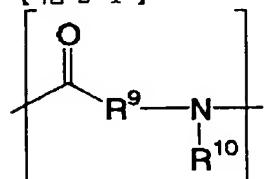
【化 20】



(式中、R⁵及びR⁶は独立にC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンであり、

R⁷及びR⁸は独立に水素、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。)

【化 21】

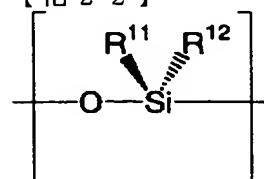


(式中、R⁹はC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンであり、

R¹⁰はC₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。)

(3) 下記の構造IVのポリシロキサン構造単位

【化 22】



(式中、R¹¹及びR¹²は独立にC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。)

(4) 下記の構造V及び構造VIのポリエステル構造単位

10

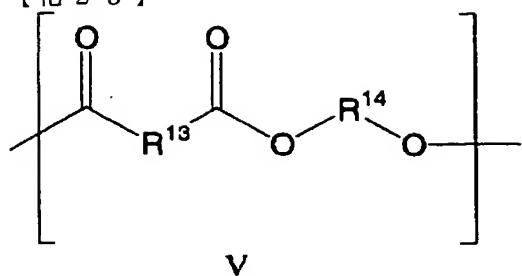
20

30

40

50

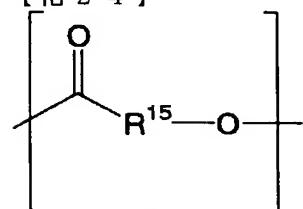
【化23】



V

(式中、R¹～R³及びR¹～R⁴は独立にC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンである。) 10

【化24】

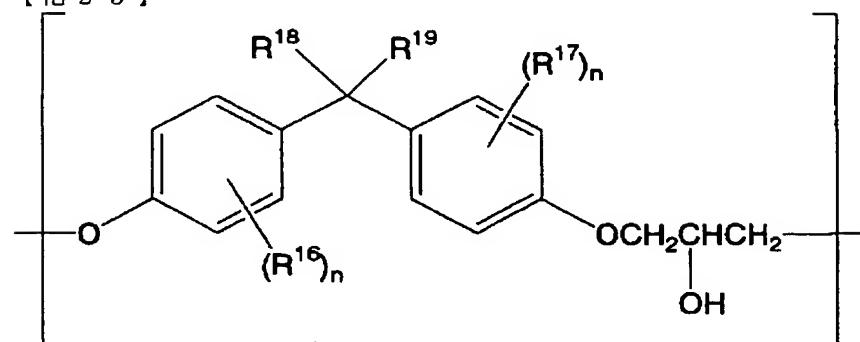


VI

(式中、R¹～R⁵はC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンである。) 20

(4) 下記の構造VIIのポリエボキシド構造単位

【化25】



VII

(式中、各R¹～R⁶及び各R¹～R⁷は独立にハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであり、

R¹～R⁸及びR¹～R⁹は独立に水素、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであり、さらにR¹～R⁸とR¹～R⁹とが一緒にC₄～C₂₀脂環式環を形成していてもよく、該C₄～C₂₀脂環式環は1以上のC₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₅～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキル基或いはこれらの組合せで置換されていてもよく、

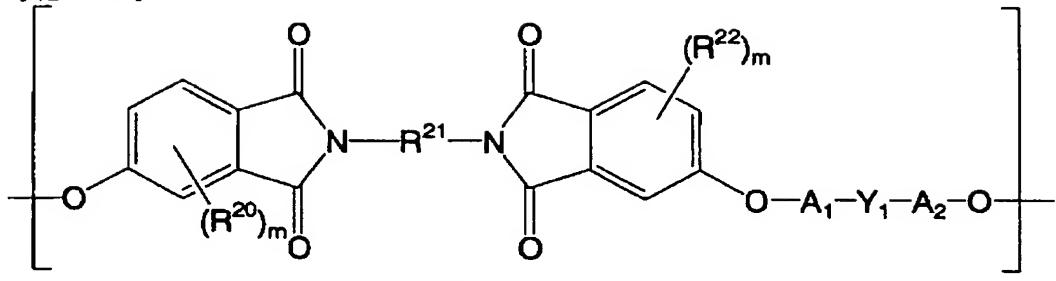
nは0～4の整数である。) 40

(5) 下記の構造VIIIのポリエーテルイミド構造単位

30

40

【化26】



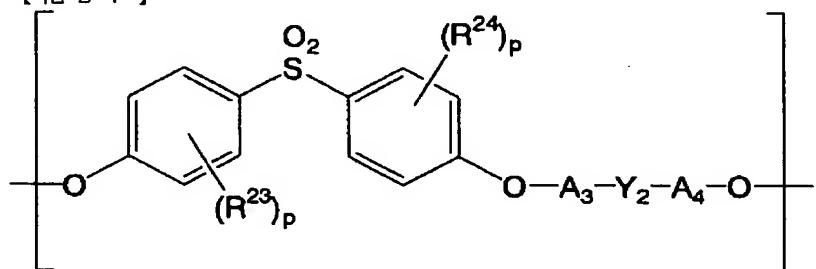
VIII

10

(式中、各R²⁰及び各R²²は独立にハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであり、R²¹はC₂～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンであり、A¹及びA²は各々単環式二価アリール基であり、Y¹はA¹とA²を炭素原子1又は2個で隔てる橋かけ基であり、mは0～3の整数である。)

(6) 下記の構造IXのポリエーテルスルホン構造単位

【化27】



IX

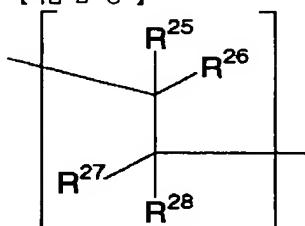
20

(式中、各R²³及び各R²⁴は独立にハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₅～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであり、A³及びA⁴は各々単環式二価アリール基であり、Y²はA³とA⁴を炭素原子1又は2個で隔てる橋かけ基であり、pは0～3の整数である。)

30

(7) 下記の構造Xのオレフィンポリマー構造単位

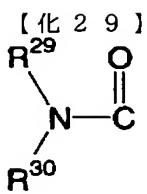
【化28】



X

40

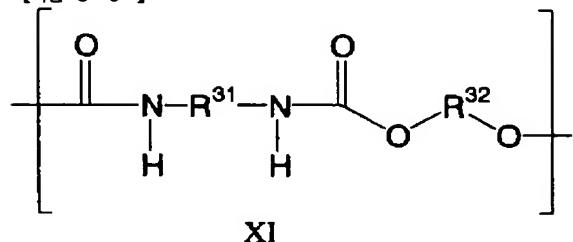
(式中、R²⁵、R²⁶、R²⁷及びR²⁸は各々独立にハロゲン、シアノ、カルボキシル、C₁～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₅～C₂₁アラルキル、C₅～C₂₀シクロアルキル又は次の基である。)



式中、R²⁹ 及び R³⁰ は C₁ ~ C₂ ₀ アルキル、C₆ ~ C₂ ₀ アリール、C₇ ~ C₂ ₁ アラルキル又は C₅ ~ C₂ ₀ シクロアルキルであるか、或いは R²⁹ と R³⁰ とが一緒に C₅ ~ C₂ ₀ 脂環式基を形成する。)

(8) 下記の構造 XI のポリウレタン構造単位

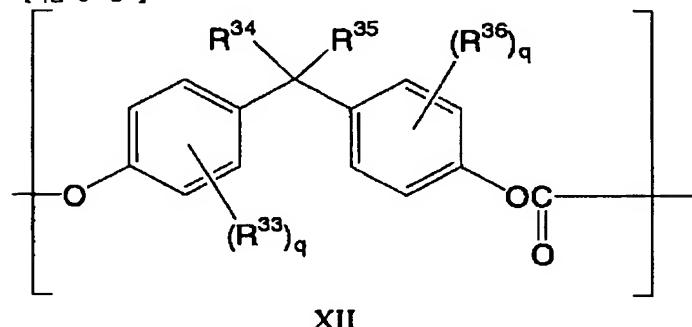
【化 30】



(式中、R³¹ 及び R³² は独立に C₂ ~ C₂ ₀ アルキレン、C₄ ~ C₂ ₀ アリーレン、C₄ ~ C₂ ₀ ジアリーレン、C₄ ~ C₂ ₀ ジアラルキレン又は C₅ ~ C₂ ₀ シクロアルキレンである。)

(9) 下記の構造 XII のポリカーボネート構造単位

【化 31】



(式中、各 R³³ 及び各 R³⁶ は独立にハロゲン、C₁ ~ C₂ ₀ アルキル、C₆ ~ C₂ ₀ アリール、C₇ ~ C₂ ₁ アラルキル又は C₅ ~ C₂ ₀ シクロアルキルであり、R³⁴ 及び R³⁵ は独立に水素、C₁ ~ C₂ ₀ アルキル、C₆ ~ C₂ ₀ アリール、C₇ ~ C₂ ₁ アラルキル又は C₅ ~ C₂ ₀ シクロアルキルであり、さらに R³⁴ と R³⁵ とが一緒に C₄ ~ C₂ ₀ 脂環式環を形成していてもよく、該 C₄ ~ C₂ ₀ 脂環式環は 1 以上の C₁ ~ C₂ ₀ アルキル、C₆ ~ C₂ ₀ アリール、C₅ ~ C₂ ₁ アラルキル又は C₅ ~ C₂ ₀ シクロアルキル基或いはこれらの組合せで置換されていてもよく、q は 0 ~ 4 の整数である。)

【請求項 20】

前記導電性充填材 (B) が、

カーボンファイバーリ、

カーボンブラック、

炭素繊維、及び

金属粒子

からなる群の 1 種以上を含む、請求項 18 記載の方法。

【請求項 21】

前記組成物の総重量を基準にして、成分 (A) が約 50 ~ 約 99.9 % の量で存在し、成 50

分 (B) が約 0.1 ~ 約 20 % の量で存在し、成分 (C) が約 0.001 ~ 約 10 % の量で存在する、請求項 18 記載の方法。

【請求項 22】

前記導電性向上剤が 1 種以上のモノー、ジー、トリー又はテトラーカルボン酸の金属塩からなる群から選択される、請求項 21 記載の方法。

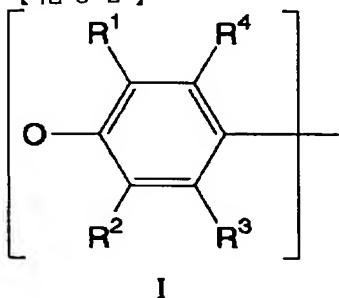
【請求項 23】

前記金属塩が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、銀、亜鉛、カドミウム及びスズの陽イオンからなる群から選択される 1 種以上の陽イオンを含む、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

前記有機ポリマーマトリックス (A) が、

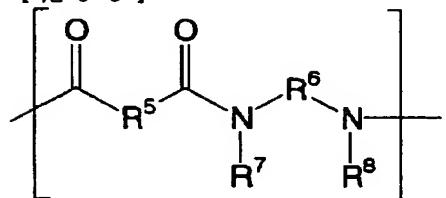
【化 32】



10

(式中、R¹ ~ R⁴ は独立に水素又はメチルである。)、

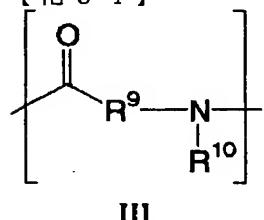
【化 33】



20

(式中、R⁵ 及び R⁶ は独立に C₂ ~ C₁₀ アルキレンであり、R⁷ 及び R⁸ は独立に水素又はメチルである。)、及び

【化 34】



30

(式中、R⁹ は C₁ ~ C₂₀ アルキレンであり、R¹⁰ は水素又はメチルである。)

からなる群から選択される構造単位を含む 1 種以上のポリマーを含む、請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

さらに 1 種以上の耐衝撃性改良剤を含み、該耐衝撃性改良剤が前記組成物の総重量を基準にして約 0.1 ~ 約 20 重量 % の量で存在する、請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】

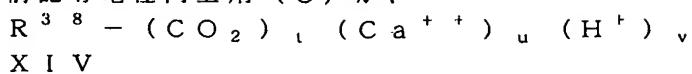
成分 (A) がポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 及びナイロン 6, 6 を含み、成分 (B) がカーボンファイバーリルを含み、成分 (C) がステアリン酸カルシウムを含む、請求項 25 記載の方法。

40

50

【請求項 27】

前記導電性向上剤 (C) が、



(式中、 R^{3-8} は $C_1 \sim C_{4-0}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{4-0}$ 脂環式基又は $C_4 \sim C_{4-0}$ 芳香族基であり、

t は 1 ~ 10 の値を有する整数であり、

u は $1/2 \sim 5$ の値を有する整数又は半整数であり、

v は $t \sim 2u$ の値を有する整数である。)

からなる群の 1 種以上である、請求項 15 記載の方法。

10

【請求項 28】

成分 (B) が高分子酸の塩である、請求項 15 記載の方法。

【請求項 29】

(A) 有機ポリマーマトリックスと、

(B) 導電性充填材

を含む導電性ポリマー複合材組成物の導電性を向上させる方法であって、成分 (A) 及び (B) を、カルボン酸の塩、チオカルボン酸の塩、ジチオカルボン酸の塩、スルホン酸の塩、スルフィン酸の塩、ホスホン酸の塩、ホスフィン酸の塩、及びこれらの混合物からなる群から選択される導電性向上剤 (C) と溶融加工条件下で混合することを含んでなる方法。

20

【請求項 30】

成分 (A) が、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、オレフィンポリマー、ポリウレタン及びポリカーボネートからなる群から選択される 1 種以上の熱可塑性樹脂を含む、請求項 29 記載の方法。

【請求項 31】

成分 (A) が、ポリエボキシド、フェノール樹脂、ポリビスマレイミド、天然ゴム、合成ゴム、シリコーンゴム及び熱硬化性ポリウレタンからなる群から選択される 1 種以上の熱硬化性樹脂を含む、請求項 29 記載の方法。

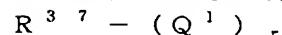
30

【請求項 32】

(A) 有機ポリマーマトリックスと、

(B) 導電性充填材

を含む導電性ポリマー複合材組成物の導電性を向上させる方法であって、成分 (A) 及び (B) を、下記の構造 X I I I を有する導電性向上剤 (C) と溶融加工条件下で混合することを含んでなる方法。



40

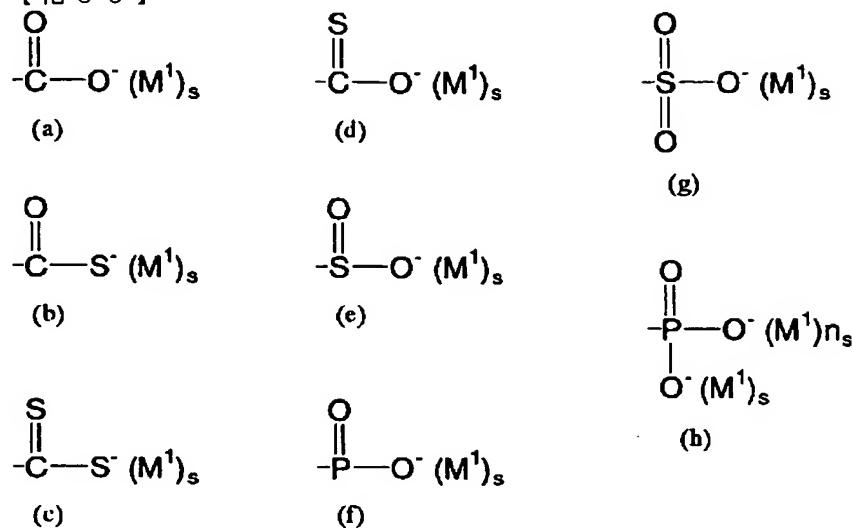
(式中、 R^{3-7} は $C_1 \sim C_{4-0}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{4-0}$ 脂環式基又は $C_4 \sim C_{4-0}$ 芳香族基であり、該基は任意には 1 以上の置換基で置換されていてもよく、該置換基は各々独立にハロゲン、アミノ、アンモニウム、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{4-0}$ ジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{4-0}$ トリアルキルアンモニウム、 $C_4 \sim C_{4-0}$ アリールアミノ、 $C_4 \sim C_{4-0}$ ジアリールアミノ、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルキルスルフィニル、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルキルスルホニル、 $C_3 \sim C_{4-0}$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{4-0}$ アリール、 $C_4 \sim C_{4-0}$ アリールオキシ、 $C_4 \sim C_{4-0}$ アリールチオ、 $C_4 \sim C_{4-0}$ アリールスルフィニル、 $C_4 \sim C_{4-0}$ アリールスルホニル、ヒドロキシスルホニル、ヒドロキシ、メルカブト、シアノ、オキソ、イミノ、アミノイミノ、ヒドロキシイミノ、アルコキシイミノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、カルボキシル、カルボキシレート、チオカルボキシル、ジチオカルボキシル、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルコキシチオカルボニル、 $C_1 \sim C_{4-0}$ アルキルチオカルボニル又はホスホニル基であり、

50

r は 0 ~ 約 10 の値を有する整数であり、

各 Q^1 は独立に下記の構造 (a) 、 (b) 、 (c) 、 (d) 、 (e) 、 (f) 、 (g) 又は (h) である。)

【化 35】



(式中、 M^1 は、一価金属陽イオン、二価金属陽イオン、三価金属陽イオン、アンモニウムイオン、 $C_1 \sim C_{4,0}$ アルキルアンモニウムイオン、 $C_1 \sim C_{4,0}$ ジアルキルアンモニウムイオン、 $C_1 \sim C_{4,0}$ トリアルキルアンモニウムイオン、 $C_1 \sim C_{4,0}$ テトラアルキルアンモニウムイオン、 $C_4 \sim C_{4,0}$ テトラアリールホスホニウムイオン、 $C_1 \sim C_{4,0}$ トリアルキルスルホニウムイオン、 $C_4 \sim C_{4,0}$ トリアリールスルホニウムイオン及び $C_4 \sim C_{4,0}$ アリール- $C_1 \sim C_{4,0}$ ジアルキルスルホニウムイオンからなる群から選択され、

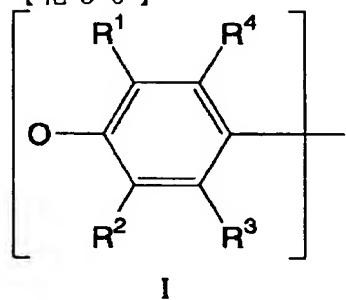
s は 1 、 $1/2$ 又は $1/3$ の値を有する整数又は分数である。)

【請求項 33】

前記有機ポリマー・マトリックスが、以下の群から選択される構造単位を含む 1 種以上のポリマーを含む、請求項 32 記載の方法。

(1) 下記の構造 I のポリフェニレンエーテル構造単位

【化 36】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は独立に水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{1,0}$ アルキル、 $C_4 \sim C_{2,0}$ アリール又は $C_4 \sim C_{2,0}$ シクロアルキルである。)

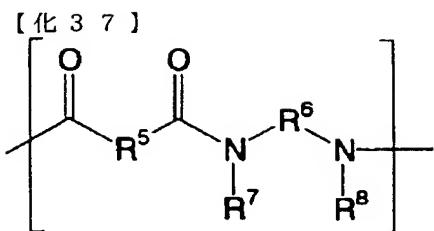
(2) 下記の構造 II 及び構造 III のポリアミド構造単位

10

20

30

40

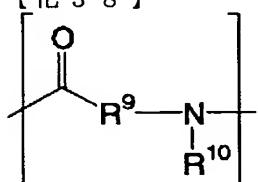


II

(式中、R⁵及びR⁶は独立にC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンであり、
R⁷及びR⁸は独立に水素、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₀アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。)

10

【化38】



III

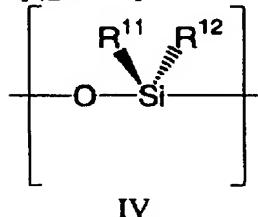
20

(式中、R⁹はC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンであり、
R¹⁰はC₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₀アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。)

30

(3) 下記の構造 I V のポリシロキサン構造単位

【化39】



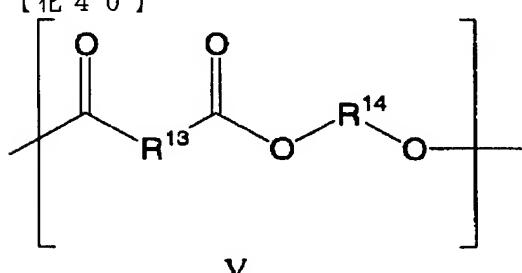
IV

(式中、R¹¹及びR¹²は独立にC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₀アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。)

40

(4) 下記の構造 V 及び構造 VI のポリエステル構造単位

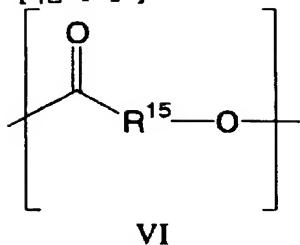
【化40】



V

(式中、R¹³及びR¹⁴は独立にC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンである。)

【化41】

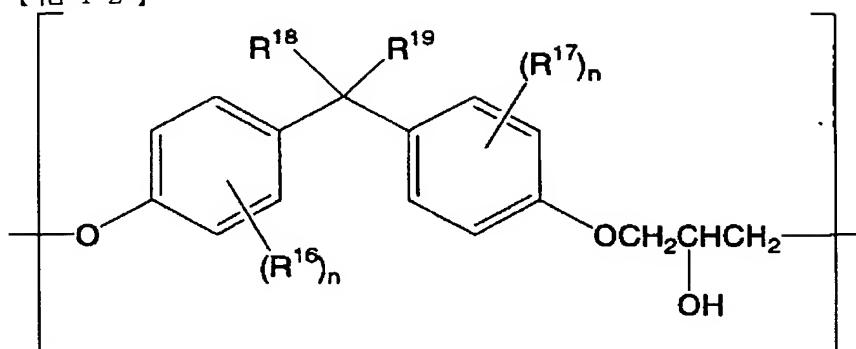


(式中、R¹⁵はC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンである。)

10

(5) 下記の構造VIIのポリエボキシド構造単位

【化42】



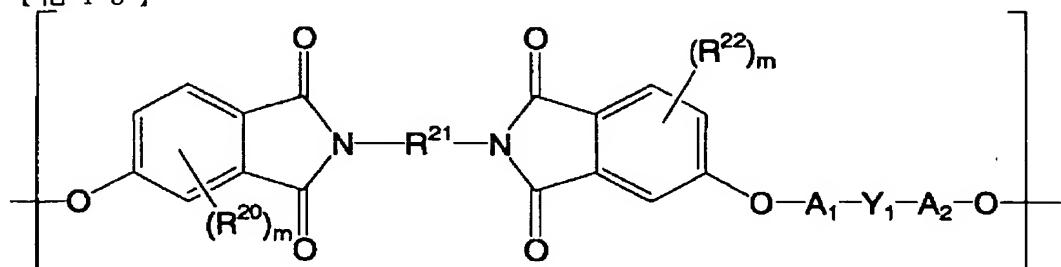
20

(式中、各R¹⁶及び各R¹⁷は独立にハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであり、R¹⁸及びR¹⁹は独立に水素、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであり、さらにR¹⁸とR¹⁹とが一緒にC₄～C₂₀脂環式環を形成していてもよく、該C₄～C₂₀脂環式環は1以上のC₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₅～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキル基或いはこれらの組合せで置換されていてもよく、nは0～4の整数である。)

30

(6) 下記の構造VIIIのポリエーテルイミド構造単位

【化43】



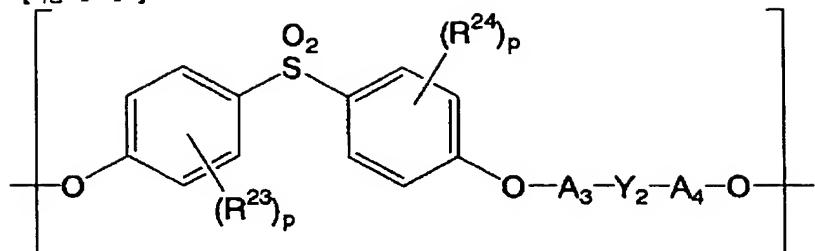
40

(式中、各R²⁰及び各R²²は独立にハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルであり、R²¹はC₂～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンであり、A¹及びA²は各々単環式二価アリール基であり、Y¹はA¹とA²を炭素原子1又は2個で隔てる橋かけ基であり、mは0～3の整数である。)

(7) 下記の構造IXのポリエーテルスルホン構造単位

50

【化44】



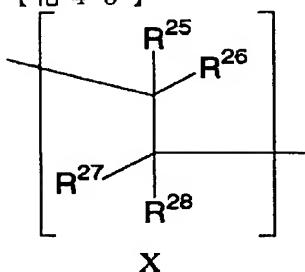
IX

10

(式中、各 R^{23} 及び各 R^{24} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_5 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 A^3 及び A^4 は各々単環式二価アリール基であり、 Y^2 は A^3 と A^4 を炭素原子 1 又は 2 個で隔てる橋かけ基であり、 p は 0 ~ 3 の整数である。)

(8) 下記の構造 X のオレフィンポリマー構造単位

【化45】

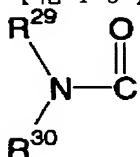


X

20

(式中、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} は各々独立にハロゲン、シアノ、カルボキシリル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_5 \sim C_{21}$ アラルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル又は次の基である。)

【化46】

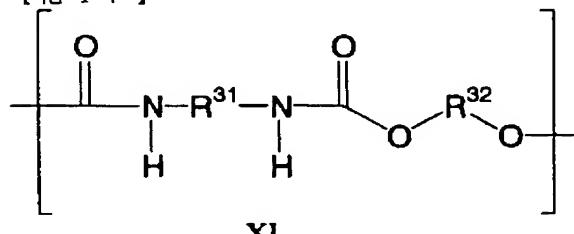


30

式中、 R^{29} 及び R^{30} は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであるか、或いは R^{29} と R^{30} とが一緒に $C_5 \sim C_{20}$ 脂環式基を形成する。)

(9) 下記の構造 XI のポリウレタン構造単位

【化47】



XI

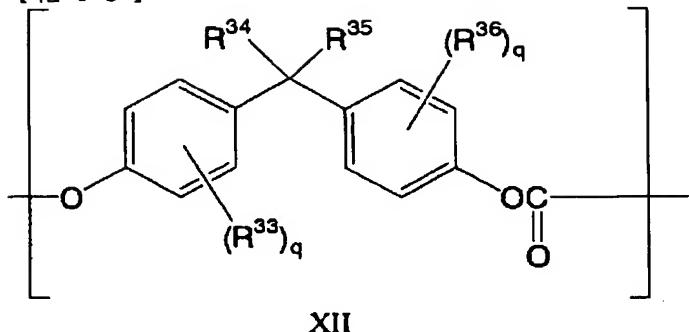
40

(式中、 R^{31} 及び R^{32} は独立に $C_2 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ アリーレン、 $C_4 \sim C_{20}$ ジアリーレン、 $C_4 \sim C_{20}$ ジアラルキレン又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキレンである。)

(10) 下記の構造 XII のポリカーボネート構造単位

50

【化48】



10

(式中、各 R^{33} 及び各 R^{36} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 R^{34} 及び R^{35} は独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、さらに R^{34} と R^{35} とが一緒に $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式環を形成していてもよく、該 $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式環は 1 以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_5 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル基或いはこれらの組合せで置換されていてもよく、
q は 0 ~ 4 の整数である。)

【請求項 34】

前記導電性充填材 (B) が、
カーボンファイブリル、
カーボンブラック、
炭素繊維、及び
金属粒子

からなる群の 1 種以上を含む、請求項 32 記載の方法。

【請求項 35】

前記組成物の総重量を基準にして、成分 (A) が約 50 ~ 約 99.9 % の量で存在し、成分 (B) が約 0.1 ~ 約 20 % の量で存在し、成分 (C) が約 0.001 ~ 約 10 % の量で存在する、請求項 32 記載の方法。

【請求項 36】

前記導電性向上剤が 1 種以上のモノー、ジー、トリー又はテトラーカルボン酸の金属塩からなる群から選択される、請求項 35 記載の方法。

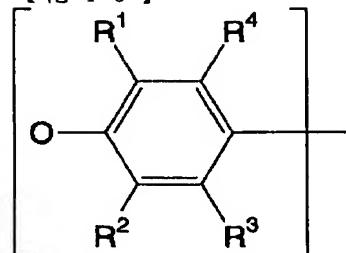
【請求項 37】

前記金属塩が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、銀、亜鉛、カドミウム及びスズの陽イオンからなる群から選択される 1 種以上の陽イオンを含む、請求項 36 記載の方法。

【請求項 38】

前記有機ポリマーマトリックス (A) が、

【化49】



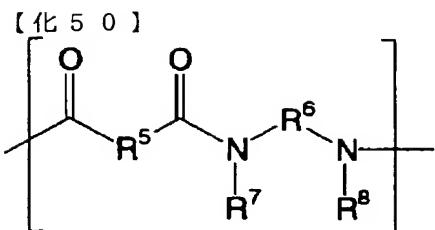
20

30

40

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は独立に水素又はメチルである。)、

50

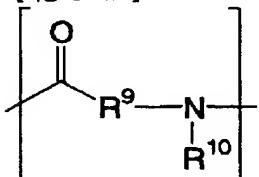


II

(式中、R⁵ 及び R⁶ は独立に C₂ ~ C₁₀ アルキレンであり、R⁷ 及び R⁸ は独立に水素又はメチルである。) 、及び

10

【化 5 1】



III

(式中、R⁹ は C₁ ~ C₂₀ アルキレンであり、R¹⁰ は水素又はメチルである。)

からなる群から選択される構造単位を含む 1 種以上のポリマーを含む、請求項 37 記載の方法。

20

【請求項 39】

さらに 1 種以上の耐衝撃性改良剤を含み、該耐衝撃性改良剤が前記組成物の総重量を基準にして約 0.1 ~ 約 20 重量 % の量で存在する、請求項 38 記載の方法。

20

【請求項 40】

成分 (A) がポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 及びナイロン 6, 6 を含み、成分 (B) がカーボンフィブリルを含み、成分 (C) がステアリン酸カルシウムを含む、請求項 39 記載の方法。

30

【請求項 41】

前記導電性向上剤 (C) が、

R³~R⁸ - (CO₂)_t (Ca⁺⁺)_u (H⁺)_v
XIV

(式中、R³~R⁸ は C₁ ~ C₄₀ 脂肪族基、C₃ ~ C₄₀ 脂環式基又は C₄ ~ C₄₀ 芳香族基であり、

t は 1 ~ 10 の値を有する整数であり、

u は 1 / 2 ~ 5 の値を有する整数又は半整数であり、

v は t ~ 2u の値を有する整数である。)

からなる群の 1 種以上である、請求項 29 記載の方法。

40

【請求項 42】

成分 (B) が高分子酸の塩である、請求項 29 記載の方法。

40

【請求項 43】

(A) 約 35 ~ 約 65 重量 % のポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 、約 65 ~ 約 35 重量 % のナイロン 6, 6 、及び約 5 ~ 約 15 重量 % の耐衝撃性改良剤を含む有機ポリマー・マトリックスと、

(B) 約 0.1 ~ 約 2.0 重量 % のカーボンフィブリルを含む導電性充填材と、

(C) 約 0.1 ~ 約 2.0 重量 % のステアリン酸カルシウムを含む導電性向上剤を含んでなる (重量 % は当該組成物の総重量に対する成分の重量百分率をいう) 導電性ポリマー複合材組成物。

【請求項 44】

請求項 43 記載の組成物から製造された成形品。

50

【請求項 4 5】

(A) 約 35～約 65 重量% のポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 、約 65～約 35 重量% のナイロン 6, 6、及び約 5～約 15 重量% の耐衝撃性改良剤を含む有機ポリマーマトリックスと、

(B) 約 0. 1～約 2. 0 重量% のカーボンフィブリルを含む導電性充填材と、

(C) 約 0. 1～約 2. 0 重量% のステアリン酸カルシウムを含む導電性向上剤を含む (重量% は当該組成物の総重量に対する成分の重量百分率をいう) 導電性ポリマー複合材組成物の製造方法であって、成分 (A) 、(B) 及び (C) を溶融加工条件下で混合することを含んでなる方法。

【請求項 4 6】

先ずポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル及び耐衝撃性改良剤を約 270～約 320 ℃ の温度で溶融加工条件下で溶融混合し、次いでポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルと耐衝撃性改良剤との混合物にナイロン 6, 6、カーボンフィブリル及びステアリン酸カルシウムを添加し、全体をさらに溶融加工に付す、請求項 4 5 記載の方法。

【請求項 4 7】

(A) 約 35～約 65 重量% のポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 、約 65～約 35 重量% のナイロン 6, 6、及び約 5～約 15 重量% の耐衝撃性改良剤を含む有機ポリマーマトリックスと、

(B) 約 0. 1～約 2. 0 重量% のカーボンフィブリルを含む導電性充填材を含む (重量% は当該組成物の総重量に対する成分の重量百分率をいう) 導電性ポリマー複合材組成物の導電性を高める方法であって、成分 (A) 及び (B) を、上記組成物の総重量を基準にして約 0. 1～約 2. 0 重量% のステアリン酸カルシウムを含む導電性向上剤と混合することを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の技術的背景】

本発明は導電性ポリマー複合材料に関し、さらに具体的には、かかる材料の導電性を向上させる方法に関する。

【0 0 0 2】

通常は電気絶縁性のポリマーは、炭素繊維、カーボンブラック又は金属繊維のような導電性充填材の添加によって導電性とすることができます。いずれの場合にも、ポリマーが電流を伝えるようになる充填材の臨界濃度であるパーコレーション閾値に打ち勝つのに十分な量の充填材を添加しなければならない。この閾値を越えると、追加の導電性充填材を添加するのに伴って導電性は顕著に増大する。パーコレーション閾値において、系中に導電粒子の連続した連鎖が初めて出現すると考えられている。さらに多量の導電性充填材を添加すると、それに応じて多数の連続した連鎖が生じ、導電性が一段と高まる。

【0 0 0 3】

導電性ポリマー系は、エレクトロニクス用途での電磁遮蔽用材料として、及び静電塗装技術を用いて塗料を塗工し得る構造物の製造に使用する材料として重要視されている。本来は絶縁性のポリマー材料に導電性を付与するため、炭素繊維、カーボンフィブリル及びカーボンブラックのような各種導電性充填材が使用されてきた。しかし、かかる充填材の使用は衝撃強さのような材料の他の重要な物性を低下させることがある。加えて、カーボンフィブリルのような特定の充填材は高価格の材料である。一部の導電性充填材は他のものよりも材料の物性に顕著な悪影響を及ぼすが、これらを配合したポリマー系のほとんどすべてが無充填のポリマー系に比べて衝撃強さ (すなわち、導電性に関係しない他の物性) が低下する。多くの場合、材料固有の衝撃強さを少なくともある程度犠牲にしなければ所望レベルの導電性を得ることはできない。従って、生じる耐衝撃性の低下を最小限に抑えながら導電性充填材の導電性向上効果を最大にすることが望ましい。

【0 0 0 4】

10

20

30

40

50

本発明は、特定の有機化合物が有機導電性複合材組成物で導電性向上剤として機能するという知見、及びこれらの導電性向上剤の1種以上を配合すると所定レベルの導電性を達成するのに要する導電性充填材の量が導電性向上剤の不存在下での必要量よりも減すという知見に基づく。導電性向上剤を含まない組成物よりも低減した導電性充填材濃度で高レベルの導電性を達成し得るという点で、本発明は従前の導電性複合ポリマー系の制約を解消する。このように、本発明は導電性充填材の必要量を低減させ、それによってポリマー系の原価を低減させる。

【0005】

【発明の概要】

本発明は、導電性向上剤を含む有機導電性材料であって、該導電性向上剤を含まない材料に比べて向上した導電性を有する有機導電性材料に関する。従って、本発明の一つの態様は、

(A) 有機ポリマーマトリックスと、
 (B) 導電性充填材と、
 (C) カルボン酸の塩、チオカルボン酸の塩、ジチオカルボン酸の塩、スルホン酸の塩、スルフィン酸の塩、ホスホン酸の塩、ホスフィン酸の塩、及びこれらの混合物からなる群から選択される導電性向上剤

を含んでなる導電性ポリマー複合材組成物である。

【0006】

本発明は、さらに、導電性ポリマー複合材料の製造方法、導電性ポリマー複合材料の導電性を向上させる方法、及びこれらの材料から製造した製品にも関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施形態及びその実施例に関する以下の詳しい説明を参考することで本発明の理解を深めることができよう。本明細書及び特許請求の範囲では多くの用語を用いるが、以下の意味をもつものと定義される。

【0008】

本明細書中「導電性ポリマー複合材組成物」という用語は、「導電性ポリマー複合材料」という用語と互換的に使用され、有機ポリマーマトリックス、導電性充填材、任意成分として導電性向上剤を含み、測定可能なレベルの導電性を有する組成物をいう。

【0009】

本明細書中「有機ポリマーマトリックス」という用語は、有機ポリマー又は1種以上の有機ポリマーの混合物をいう。

【0010】

本明細書中「導電性充填材」という用語は、非導電性有機ポリマーマトリックスに添加したときに導電性複合材料を生じるカーボンフィブリルや炭素繊維のような材料をいう。

【0011】

本明細書中「導電性向上剤」という用語は、有機ポリマーマトリックスと導電性充填材とを含む組成物に配合したときに、導電性向上剤を含まない点以外は同一の組成物に比べ、導電率又は抵抗率で測定した該組成物の導電性を向上させる添加剤をいう。

【0012】

ポリマーに関連して用いられる「構造単位」という用語は、ポリマーの繰返し単位の構造を示す。ポリフェニレンエーテルの場合、構造単位は、ポリフェニレンエーテル合成に用いられたモノマー又はモノマー混合物から誘導されたものと理解される。例えば、ポリフェニレンエーテルであるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン-2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル) (CAS番号58295-79-7) は、2,6-ジメチルフェノール及び2,3,6-トリメチルフェノールから誘導される構造単位を含む。

【0013】

本明細書中「熱可塑性樹脂」という用語には、「熱可塑性エラストマー」と呼ばれる材料

10

20

30

40

50

も包含される。

【0014】

本明細書中「カーボンフィブリル」という用語には、「カーボンナノチューブ」と呼ばれる材料も包含される。さらに、「カーボンフィブリル」という用語には、金属コートカーボンフィブリルのような誘導体化カーボンフィブリルも包含される。

【0015】

本明細書中「炭素繊維」という用語には、金属コート炭素繊維のような誘導体化炭素繊維も包含される。

【0016】

本明細書中「重量パーセント」という用語は、特記しない限り、組成物の総重量に対する組成物の成分の重量をいう。

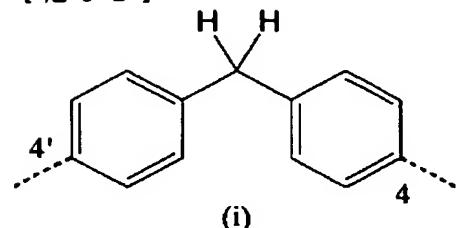
10

【0017】

本明細書中「芳香族基」という用語は、1以上の芳香族基を含む原子価1以上の基をいう。芳香族基の例には、特に限定されないが、フェニル、ピリジル、フラニル、チエニル、ナフチル、フェニレン及びビフェニルがある。この用語には、芳香族成分と脂肪族成分とを共に含む基、例えばベンジル基又はジアリールメチレン基(i)も包含される。

【0018】

【化52】



20

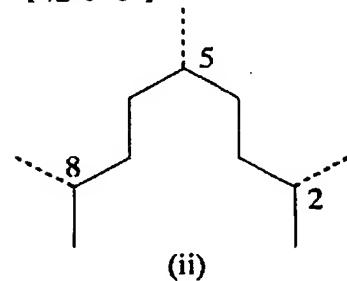
【0019】

本明細書中「脂肪族基」という用語は、非環式の線状又は枝分れ原子配列からなる原子価1以上の基をいう。原子配列は、窒素、硫黄及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよいし、炭素及び水素だけからなるものでもよい。脂肪族基の例には、特に限定されないが、メチル、メチレン、エチル、エチレン、ヘキシル、ヘキサメチレン、2位、5位及び8位に原子価を有する炭素原子の配列(ii)、などがある。

30

【0020】

【化53】



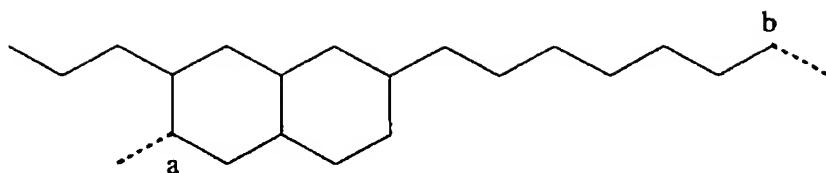
40

【0021】

本明細書中「脂環式基」という用語は、芳香族以外の環式原子配列からなる原子価1以上の基をいう。原子配列は、窒素、硫黄及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよいし、炭素及び水素だけからなるものでもよい。脂環式基の例には、特に限定されないが、シクロプロビル、シクロベンチル、シクロヘキシル、テトラヒドロフラニル、 α 及び β に示す位置に原子価を有する炭素原子の配列(iii)、などがある。

【0022】

【化54】



(iii)

【0023】

本明細書中「 $C_1 \sim C_{40}$ ジアルキルアンモニウム」という用語は、各アルキル基の炭素原子数が1～40の2つのアルキル基を有する有機アンモニウム基をいう。 $C_1 \sim C_{40}$ トリアルキルアンモニウム、 $C_1 \sim C_{40}$ テトラアルキルアンモニウム、 $C_4 \sim C_{40}$ テトラアリールホスホニウム、 $C_1 \sim C_{40}$ トリアルキルスルホニウム、 $C_4 \sim C_{40}$ トリアリールスルホニウムのような同様の用語は同様の意味をもつ。従って、 $C_1 \sim C_{40}$ トリアルキルスルホニウムイオンは、最低3個、最大120個の炭素原子を有し得る。

【0024】

本発明の導電性複合材組成物の成分(A)は、導電性充填材(成分(B))及び導電性向上剤(成分(C))を分散させることのできる1種以上の熱可塑性又は熱硬化性ポリマー材料を含む。成分(A)は、有機線状及び枝分れ熱可塑性樹脂並びに熱硬化性材料を含み得る。成分(A)が2種以上のポリマー成分の混合物である場合、混合物は、成分が分離した相を形成するブレンドの特性を有していてもよいし、或いはポリマー成分が互いに実質的な溶解性を有していて单一相の組成物を形成する傾向をもつ混和性ブレンド又はポリマーアロイの特性を有していてもよい。別法として、成分(A)をなすポリマー成分の混合物は、相分離ブレンドと実質的に单一相の材料との中間的な特性を有していてもよい。

【0025】

成分(A)をなすポリマー材料は周知の材料であり、市販品として入手可能であり或いはK. J. Saunders, Organic Polymer Chemistry (1973, Chapman and Hall Ltd.)に記載の方法のような公知の合成方法で製造できる。成分(A)として単独で又は組み合わせて使用するのに適した熱可塑性ポリマー材料の例には、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、オレフィンポリマー、ポリウレタン及びポリカーボネートがある。成分(A)は、熱硬化性材料を含んでいてもよい。成分(A)として使用し得る熱硬化性材料の例には、ポリエボキシド、フェノール樹脂、ポリビスマレイミド、天然ゴム、合成ゴム、シリコーンゴム、熱硬化性ポリウレタンなどがある。

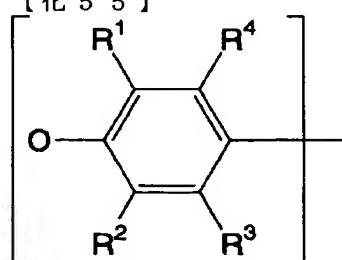
【0026】

成分(A)をなし得る熱可塑性及び熱硬化性材料の例には、下記(1)～(10)に例示する材料が包含される。

(1) 下記の構造単位Iを含むポリフェニレンエーテル。

【0027】

【化55】



I

10

20

30

40

50

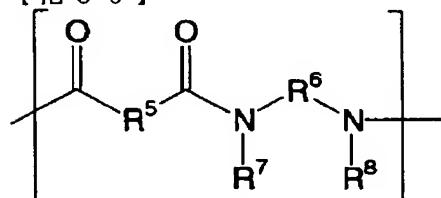
[0028]

式中、R¹～R⁴は独立に水素、ハロゲン、C₁～C₁₀アルキル、C₄～C₂₀アリール又はC₄～C₂₀シクロアルキルである。構造単位Iが組み込まれたポリフェニレンエーテルには、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(3-ベンジル-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソブチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジイソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(3-プロモ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル)、及び上述のホモポリフェニレンエーテルの構造単位の2種以上が組み込まれたポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル-2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)のようなコポリフェニレンエーテルがある。

(2) 下記の構造単位II及びIIIを含むポリアミド。

[0029]

[化56]



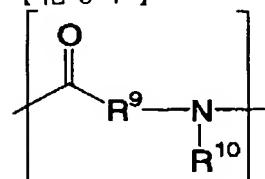
II

[0030]

式中、R⁵及びR⁶は独立にC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンであり、R⁷及びR⁸は独立に水素、C₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。

[0031]

[化57]



III

[0032]

式中、R⁹はC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンであり、R¹⁰はC₁～C₂₀アルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。構造単位IIが組み込まれたポリアミドには、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン及びこれらの混合物からなる群から選択されるジアミンと、コハク酸、アジピン酸、ノナン二酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸及びこれらの混合物からなる群から選択される二酸との重縮合で得られるポリアミド及びコポリアミドがある。構造単位IIIが組み込まれたポリアミドには、α-ピロリドン、α-ピペリドン、カブロラクタム、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノ

10

20

30

40

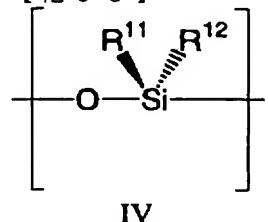
50

ドデカン酸又はこれらの混合物の重合で得られるポリアミドがある。成分(A)として有用な、本発明の技術的範囲に属するポリアミドには、ナイロン4/6、ナイロン6、ナイロン6/6、ナイロン6/9、ナイロン6/10及びナイロン6/12がある。

(3) 下記の構造単位IVを含むポリシロキサン。

【0033】

【化58】



10

【0034】

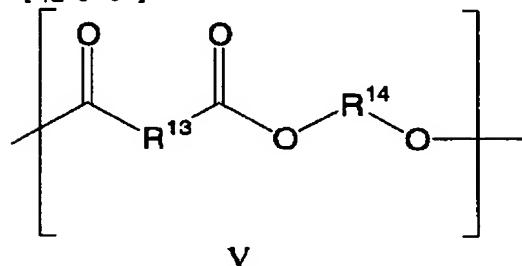
式中、R¹⁻¹及びR¹⁻²は独立にC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₁アラルキル又はC₅～C₂₀シクロアルキルである。構造単位IVが組み込まれたポリシロキサンには、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサンのような枝分れ及び線状ホモポリマー、及び上記ホモポリシロキサンの構造単位の2種以上が組み込まれた共重合体がある。

20

(4) 下記の構造単位V及びVIを含むポリエステル。

【0035】

【化59】



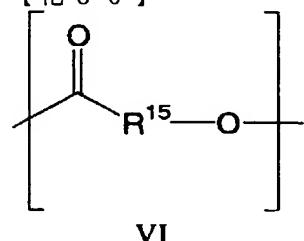
30

【0036】

式中、R¹⁻³及びR¹⁻⁴は独立にC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンである。

【0037】

【化60】



40

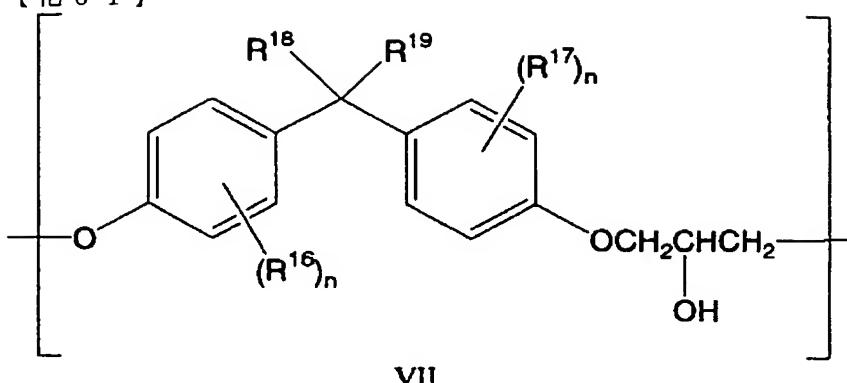
【0038】

式中、R¹⁻⁵はC₁～C₂₀アルキレン、C₄～C₂₀アリーレン又はC₅～C₂₀シクロアルキレンである。構造単位V及びVIが組み込まれたポリエステルには、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート)、ポリ(ブチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート)、ポリブチロラクトン及びポリバレロラクトンがある。

(5) 下記の構造単位VIIを含むポリエポキシド。

50

[0039]
[化61]



10

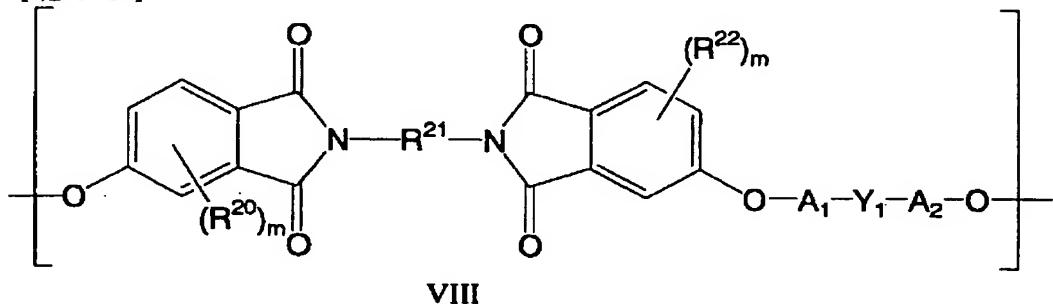
[0040]

式中、各 R^{16} 及び各 R^{17} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 R^{18} 及び R^{19} は独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、さらに R^{18} と R^{19} とが一緒に $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式環を形成していてもよく、該 $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式環は 1 以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_5 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル基或いはこれらの組合せで置換されていてもよく、 n は 0 ~ 4 の整数である。構造単位 VII が組み込まれたポリエボキシドには、ビスフェノール A のモノー及びジーグリシジルエーテルから製造されるエボキシ樹脂がある。

20

(6) 下記の構造単位 VII-I を含むポリエーテルイミド。

[0041]
[化62]



30

[0042]

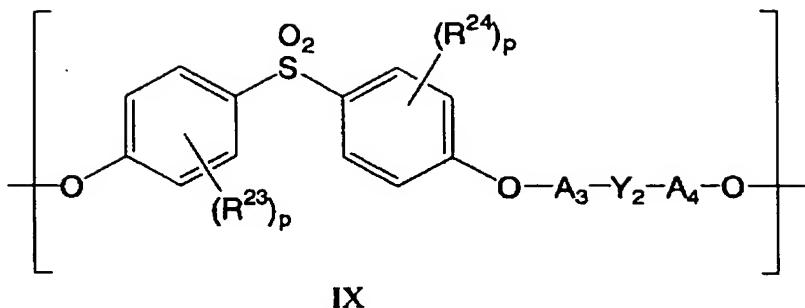
式中、各 R^{20} 及び各 R^{22} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 R^{21} は $C_2 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ アリーレン又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキレンであり、

40

A^1 及び A^2 は各々単環式二価アリール基であり、 Y^1 は A^1 と A^2 を炭素原子 1 又は 2 個で隔てる橋かけ基であり、 m は 0 ~ 3 の整数である。ポリエーテルイミドの例には、General Electric 社から市販の Uitem (商標) ポリエーテルイミドがある。

(7) 下記の構造単位 IX を含むポリエーテルスルホン。

[0043]
[化63]



IX

【0044】

10

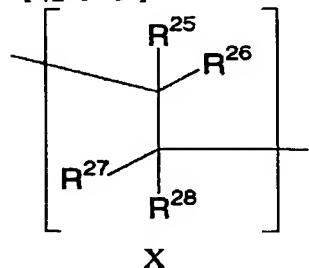
式中、各 R^{2-3} 及び各 R^{2-4} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_5 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 A^3 及び A^4 は各々単環式二価アリール基であり、 Y^2 は A^3 と A^4 を炭素原子 1 又は 2 個で隔てる橋かけ基であり、 p は 0 ~ 3 の整数である。ポリエーテルスルホンの例には、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンと、ビスフェノールA、ビスフェノールZ及びビスフェノールMのようなビスフェノールとから製造されるものがある。

(8) 下記の構造単位Xを含むオレフィンポリマー。

【0045】

【化64】

20



X

【0046】

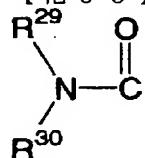
30

式中、 R^{2-5} 、 R^{2-6} 、 R^{2-7} 及び R^{2-8} は各々独立にハロゲン、シアノ、カルボキシル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_5 \sim C_{21}$ アラルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル又は次の基である。

【0047】

30

【化65】



【0048】

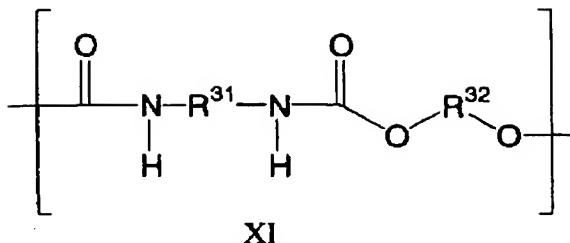
40

式中、 R^{2-9} 及び R^{3-0} は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであるか、或いは R^{2-9} と R^{3-0} とが一緒に $C_5 \sim C_{20}$ 脂環式基を形成する。構造単位Xを含むオレフィンポリマーには、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリマレイン酸、スチレンとマレイン酸との共重合体、ポリ(アクリロニトリル-コ-ブタジエン-コ-ステチレン)、ポリ(アクリル酸)及びポリ(メチルメタクリレート)がある。

(9) 下記の構造単位X Iを含むポリウレタン。

【0049】

【化66】



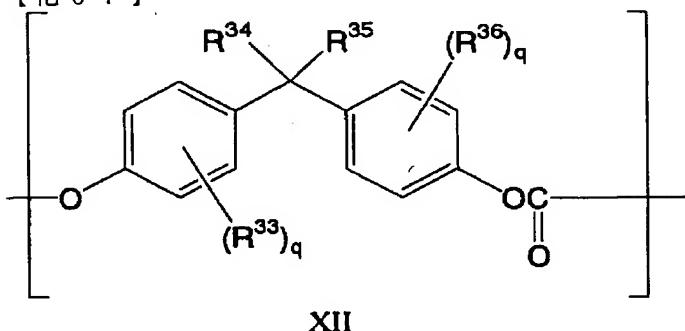
【0050】

式中、 R^{31} 及び R^{32} は独立に $C_2 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{20}$ アリーレン、 $C_4 \sim C_{20}$ ジアリーレン、 $C_4 \sim C_{20}$ ジアラルキレン又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキレンである。構造単位 XI が組み込まれたポリウレタンには、ポリ(1,4-ブタジオール)-トリレン-2,4-ジイソシアネート、及び Aldrich Chemical 社から市販のポリ[(4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)-alt-1,4-ブタジオール/ポリテトラヒドロフラン]がある。

(10) 下記の構造単位 XII を含むポリカーボネート。

【0051】

【化67】



【0052】

(式中、各 R^{33} 及び各 R^{36} は独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 R^{34} 及び R^{35} は独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、さらに R^{34} と R^{35} とが一緒に $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式環を形成していてもよく、該 $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式環は 1 以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_5 \sim C_{21}$ アラルキル又は $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル基或いはこれらの組合せで置換されていてもよく、 q は 0 ~ 4 の整数である。構造単位 XII が組み込まれたポリカーボネートには、ビスフェノール A ポリカーボネート、ビスフェノール Z ポリカーボネート、ビスフェノール M ポリカーボネート、ビスフェノール A 及びビスフェノール Z が組み込まれたポリカーボネート、並びに General Electric 社から市販の Lexan SP (商標) のようなポリエーテルカーボネートがある。)

【0053】

成分 (A) がポリフェニレンエーテルとポリアミドの組合せからなる場合には、本発明の組成物から製造される製品の耐衝撃性を改善するため、ポリマーマトリックスの一部として耐衝撃性改良ポリマーを配合するのが望ましいこともある。本発明の目的に適した耐衝撃性改良剤には、特に限定されないが、Shell Chemicals 社から市販の Kraton (商標) ゴム耐衝撃性改良剤のような市販の耐衝撃性改良剤がある。さらに、スチレンとエチレンとマレイン酸や無水マレイン酸から製造されるポリマー材料、エチレンと不飽和カルボン酸又はその金属塩から製造されるポリマー材料、酸基含有オレフィンから製造されるポリマー材料、ビニル芳香族モノマー (スチレン、 α -メチルスチレンなど) と共にジエン (ブタジエン、シクロペンタジエンなど) と不飽和カルボン酸及び無水

10

20

30

40

50

物から製造されるブロック共重合体、並びにビニル芳香族モノマー（スチレン、 α -メチルスチレンなど）とオレフィン（プロピレンなど）と共にジエン（ブタジエン、シクロペニタジエンなど）と不飽和カルボン酸及び無水物から製造されるブロック共重合体も使用し得る。他の適当な耐衝撃性改良剤の例は、スチレン-ブタジエンランダム及びブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンターポリマー、スチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、部分水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、完全水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体などである。

【0054】

成分（A）に配合し得る他の添加剤には、ジカルボン酸、トリカルボン酸及び環状カルボン酸無水物のような相溶化剤があり、該ジカルボン酸、トリカルボン酸及び環状カルボン酸無水物は1以上の炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合又は潜在的炭素-炭素二重結合を含む。使用し得るジカルボン酸及びその無水物誘導体の例には、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、2-ヒドロキシコハク酸、クエン酸、2-ブチニ酸、無水マレイン酸、2-ヒドロキシコハク酸無水物及び無水シトラコン酸がある。成分（A）がボリフェニレンエーテルとポリアミドのブレンドを含むときは、上述の例の中では五員環状無水物及びクエン酸が好ましい。無水マレイン酸及びクエン酸が特に好ましい。他の適当な相溶化剤には、多官能性エポキシド、オルトエステル、オキサゾリジン及びイソシアニ酸エステルがある。

【0055】

本発明の導電性複合材組成物は、その他任意成分として、コンピューター及び自動車用途のための成形品の製造のような各種用途での有用性を高める一般に入手可能な慣用添加剤も含有し得る。慣用添加剤には、特に限定されないが、難燃剤、UV吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、帶電防止剤、離型剤、スリップ剤、粘着防止剤、滑剤、疊り防止剤、着色剤、天然油、合成油、ワックス、無機充填材及びこれらの混合物がある。

【0056】

本発明の導電性ポリマー複合材料の成分（B）は、有機ポリマーマトリックスに分散させたときに導電性材料を生じる1種以上の導電性充填材を含む。適当な導電性充填材には、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンフィブリル、カーボンナノチューブ、金属コート炭素繊維、金属コート黒鉛、金属コートガラス繊維、導電性ポリマーフィラメント、金属粒子、ステンレス鋼繊維、金属フレーク、金属粉末などがある。成分（B）をなす導電性充填材はカーボンブラックやカーボンフィブリルのような周知の材料であり、市販されているし、或いは米国特許第5591382及び4663230号に記載の方法などの公知の合成方法で製造される。カーボンブラックは、Cabot社から入手し得る。気相成長法炭素繊維は、Applied Sciences社から市販されている。炭素繊維及び黒鉛繊維は、Hexcel社、Zoltek社及びAkzo Nobel社から入手し得る。同様に導電性充填材として有用な単層ナノチューブは、Tubes@Rice社及びCarbolex社から入手し得る。多層ナノチューブは、とりわけMER社及びCarbon Solutions社から入手し得る。金属コート繊維は、Composite Materials社、LLC社及びOstolski Laboratoriesから入手し得る。金属粉末は、Bekaert社から入手し得る。

【0057】

本発明の導電性ポリマー複合材料の成分（C）は、成分（A）及び（B）と混合したときに、成分（A）と（B）のみからなる点以外は同一の組成物よりも高レベルの導電性を有する組成物を生じる1種以上の導電性向上剤を含む。一実施形態では、本発明は、ガラス転移温度や耐衝撃性のような材料の他の重要な物性を犠牲にすることなく既存の導電性ポリマー複合材料の導電性を高めるため添加し得る導電性向上剤を提供する。適当な導電性向上剤には、下記の構造XIIIで表されるような、カルボン酸の塩、チオ-及びジチオカルボン酸の塩、有機スルホン酸及び有機スルフィン酸の塩、並びに有機亜リン酸及びリン酸の塩がある。

10

20

30

40

50

[0058]

R³₇ - (Q¹)_r

X I I I

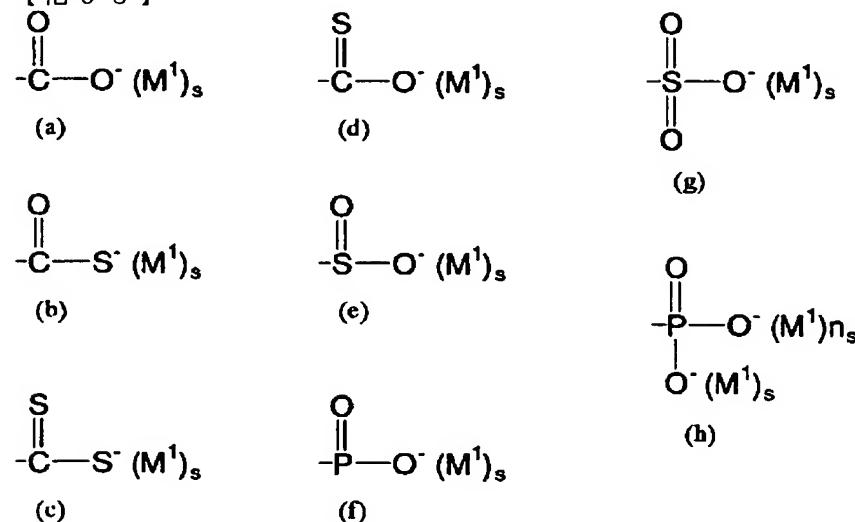
式中、R³₇ は C₁ ~ C₄ の脂肪族基、C₃ ~ C₄ の脂環式基又はC₄ ~ C₄ の芳香族基であり、該基は任意には1以上の置換基で置換されていてもよく、該置換基は各々独立にハロゲン、アミノ、アンモニウム、C₁ ~ C₄ のアルキルアミノ、C₁ ~ C₄ のジアルキルアミノ、C₁ ~ C₄ のトリアルキルアンモニウム、C₄ ~ C₄ のアリールアミノ、C₄ ~ C₄ のジアリールアミノ、C₁ ~ C₄ のアルキル、C₁ ~ C₄ のアルコキシ、C₁ ~ C₄ のアルキルチオ、C₁ ~ C₄ のアルキルスルフィニル、C₁ ~ C₄ のアルキルスルホニル、C₃ ~ C₄ のシクロアルキル、C₄ ~ C₄ のアリール、C₄ ~ C₄ のアリールオキシ、C₄ ~ C₄ のアリールチオ、C₄ ~ C₄ のアリールスルフィニル、C₄ ~ C₄ のアリールスルホニル、ヒドロキシスルホニル、ヒドロキシ、メルカプト、シアノ、オキソ、イミノ、アミノイミノ、ヒドロキシイミノ、アルコキシイミノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、カルボキシル、カルボキシレート、チオカルボキシル、ジチオカルボキシル、C₁ ~ C₄ のアルコキシカルボニル、C₁ ~ C₄ のアルコキシチオカルボニル、C₁ ~ C₄ のアルキルチオカルボニル又はホスホニル基であり、

r は 0 ~ 約 10 の値を有する整数であり、

各 Q¹ は独立に下記の構造 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g) 又は (h) である。

[0059]

[化68]



[0060]

式中、M¹ は、一価金属陽イオン、二価金属陽イオン、三価金属陽イオン、アンモニウムイオン、C₁ ~ C₄ のアルキルアンモニウムイオン、C₁ ~ C₄ のジアルキルアンモニウムイオン、C₁ ~ C₄ のトリアルキルアンモニウムイオン、C₁ ~ C₄ のテトラアルキルアンモニウムイオン、C₄ ~ C₄ のテトラアリールホスホニウムイオン、C₁ ~ C₄ のトリアルキルスルホニウムイオン、C₄ ~ C₄ のトリアリールスルホニウムイオン及びC₄ ~ C₄ のアリール - C₁ ~ C₄ のジアルキルスルホニウムイオンからなる群から選択され、

s は 1、1/2 又は 1/3 の値を有する整数又は分数である。

[0061]

構造 X I I I の基 (a) ~ (h) は、金属陽イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、有機スルホニウムイオン及び有機ホスホニウムイオンを含む。金属陽イオンを含む導電性向上剤には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、銀、亜鉛、カドミウム及びスズの陽イオンを

10

20

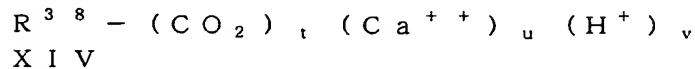
30

40

50

含むカルボン酸、チオカルボン酸、ジチオカルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、リン酸及び亜リン酸の塩がある。構造XIVを有するモノー及びポリカルボン酸の完全イオン化及び部分イオン化カルシウム塩も成分(C)として使用し得る。

【0062】



式中、 R^{3-8} はC₁～C₄₀脂肪族基、C₃～C₄₀脂環式基又はC₄～C₄₀芳香族基であり、tは1～10の値を有する整数であり、uは1/2～5の値を有する整数又は半整数であり、vはt～2uの値を有する整数である。構造XIVを有するモノー及びポリカルボン酸のカルシウム塩は、特に限定されないが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、オクタン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ステアリン酸、オレイン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレン二酸、ケンブ三酸及び9-カルボキシドデカン二酸のカルシウム塩並びにこれらの混合物で例示される。

【0063】

さらに、基(a)～(h)の1以上を有する1種以上の高分子物質の塩も成分(C)として使用し得る。カルボキシル基の水素原子の一部又は全部を1種以上の適当な金属、アンモニウム、ホスホニウム又はスルホニウム陽イオンと交換したかかる高分子酸の塩は、ポリアクリル酸やポリマレイン酸のカルシウム塩などで例示される。

【0064】

成分(C)が有機アンモニウムイオンを含む場合、有機アンモニウムイオンは、特に限定されないが、テトラメチルアンモニウム、デシルメチルアンモニウム、メチルウンデシルアンモニウム、ドデシルメチルアンモニウム、メチルトリデシルアンモニウム、メチルテトラデシルアンモニウム、メチルペンタデシルアンモニウム、ヘキサデシルメチルアンモニウム、ヘプタデシルメチルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウム、デシルジメチルアンモニウム、ジメチルウンデシルアンモニウム、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルトリデシルアンモニウム、ジメチルテトラデシルアンモニウム、ジメチルペンタデシルアンモニウム、ジメチルヘキサデシルアンモニウム、ジメチルヘプタデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウム、トリメチルウンデシルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、トリデシルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、ベンタデシルトリメチルアンモニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ヘプタデシルトリメチルアンモニウム及びオクタデシルトリメチルアンモニウム陽イオンで例示される。成分(C)には、特に限定されないが、テトラフェニルホスホニウム、トリフェニルウンデシルホスホニウム、トリフェニルスルホニウム及びトリメチルスルホニウムイオンで例示されるホスホニウム及びスルホニウムイオンも含まれる。

【0065】

本発明は、成分(A)が組成物の約50～約99.9重量%をなし、成分(B)が組成物の約0.1～約2.0重量%をなし、成分(C)が組成物の約0.001～約1.0重量%をなす導電性ポリマー複合材料を提供する。

【0066】

好ましい実施形態では、本発明は、成分(A)が組成物の約80～約99.0重量%をなし、成分(B)が組成物の約0.1～約1.0重量%をなし、成分(C)が組成物の約0.01～約5重量%をなす導電性ポリマー複合材料を提供する。

【0067】

さらに好ましい実施形態では、本発明は、成分(A)が組成物の約90～約99.0重量%をなし、成分(B)が組成物の約0.5～約2.0重量%をなし、成分(C)が組成物の約0.1～約1重量%をなす導電性ポリマー複合材料を提供する。

【0068】

さらに一段と好ましい実施形態では、本発明は、成分(A)がポリフェニレンエーテル、

10

20

30

40

50

ポリアミド及び耐衝撃性改良剤を含み、ポリフェニレンエーテルが組成物の総重量の約35～約65重量%の量で存在し、ポリアミドが約65～約35重量%の量で存在し、耐衝撃性改良剤が約0.1～約20重量%の量で存在する導電性ポリマー複合材料を提供する。

【0069】

本発明の複合材組成物は、溶融加工技術を用いて製造できる。通例、溶融加工は、導電性ポリマー複合材組成物の成分(A)、(B)及び(C)を華氏約400～約600度(°F)の温度で均質に混合することを含む。押出機内での溶融加工が好ましい。

【0070】

一実施形態では、本発明は、成分(A)、(B)及び(C)を含む混合物を、難燃剤、UV安定剤、離型剤などの添加剤と共に約400～約600°Fの温度で押し出して押出物を得ることで導電性ポリマー複合材組成物を製造する。成分(A)、(B)及び(C)の共押出は、次の通り実施し得る。成分(A)、(B)及び(C)を含むドライブレンドを押出機の供給口に仕込み、約400～約600°Fの温度で加熱混合して押出物とする。その押出物は、さらに成形品へと加工するためにペレット化してもよい。押出機のペントゾーンは、大気圧に保ってもよいし、或いは真空ペント用に改造してもよい。

【0071】

さらに別の実施形態では、本発明は、成分(A)、(B)及び(C)を含む混合物を次の通り押出処理して導電性ポリマー複合材組成物を製造する。成分(A)の一部を、所望に応じて添加剤(相溶化剤、耐衝撃性改良剤、難燃剤、離型剤など)と共に、押出機の供給口に仕込み、約400～約600°Fの温度で加熱混合する。成分(A)それ自体又は成分(A)の少なくとも一成分に分散させた成分(B)、及び同様に成分(A)それ自体又は成分(A)の少なくとも一成分に分散させた成分(C)を、成分(A)の導入に用いた供給口よりもダイに近い押出機の供給口に導入する。成分(B)及び(C)の分散物の導入速度の制御は、導電性ポリマー複合材組成物中に存在する各成分の量を変化させる手段を提供する。

【0072】

本発明の組成物から製造される製品は、射出成形、圧縮成形及び押出法のような手段で導電性ポリマー複合材組成物を成形することによって得られる。射出成形が製品のさらに好ましい成形法である。本発明の組成物から製造し得る成形品としては、車体パネル、フェンダーなどの自動車部品、及びコンピューターハウジングなどがある。

【0073】

【実施例】

以下の実施例は、特許請求の範囲に記載した方法をいかに評価するかを当業者に詳しく開示し説明するために記載するものであり、本発明者等が発明として把握している範囲を限定するものではない。特記しない限り、部は重量部であり、温度は摂氏温度である。以下に示す結果を得るのに用いた材料及び試験法は、以下の通りである。

【0074】

本発明を例示する有機導電性複合材料を、市販のナイロン6,6及びポリフェニレンエーテル(General Electric社から市販のPPE)並びに導電性充填材としての黒鉛フィブリルから製造した。カーボンフィブリル-ナイロン6,6混合物は、Hyperion Catalysis International社から入手し得る。

【0075】

抵抗率測定には、標準的な射出成形引張試験片を以下の通り使用した。先ず射出成形引張試験片に軽く刻みを入れ、次いで液体窒素中で凍結してから(刻み目で)タブ端を折り取って、寸法約2.5×0.5×0.125インチの幅の狭い断片を得た。この試料を室温まで暖め、破損端に導電性銀塗料(Ernest F. Fullam社から市販、品番14811)を塗布して断面全体が一様な接触面となるようにした。抵抗値40MΩ未満の試料については、Wavetek RMS225オーム計で抵抗を測定し、抵抗値40MΩ～200GΩの試料については、Keithley 617電位計で抵抗を測定した

10

20

30

40

50

。抵抗測定値に試験片の断面積を乗じ、試験片の長さで除して、試料の体積抵抗率 (S V R又はバルク抵抗率) を算出した。

【0076】

ノッチ付きアイソット (I Z O D) 衝撃試験値は室温で求め、フィート-ボンド/インチ (f t. 1 b / i n) 単位で示してある。

【0077】

実施例1

40.72部のP P E (30℃のクロロホルム中で測定して約0.4デシリットル/グラム (d l / g) の固有粘度を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル)、7.43部のK r a t o n G 1 6 5 1 及び3.71部のK r a t o n G 1 7 0 1耐衝撃性改良剤、0.1部のヨウ化カリウム、並びに0.01部のヨウ化銅からなるドライブレンドを、290℃及び400r p mで運転した二軸押出機のスロートに20.74ボンド/時 (p h r) の速度で供給した。同時に、ナイロン6,6粉末38.03部、20重量%のカーボンフィブリルを含むナイロン6,6-カーボンフィブリル混合物5.90部、及び5.0重量%のステアリン酸カルシウムを含む粉碎ナイロン6,6中のステアリン酸カルシウム粉末分散物4.20部からなるブレンドを、押出機の下流側入口に19.25p h rの速度で供給した。押出された複合材組成物は、組成物の総重量を基準にして1.20重量%のカーボンフィブリル、及びナイロン6,6の重量を基準にして0.45重量%のステアリン酸カルシウムを含んでいた。

【0078】

比較例1

ナイロン6,6-ステアリン酸カルシウム混合物の代わりにナイロン6,6を使用した点を除き、実施例1と同様にして対照試料を調製した。得られた有機導電性材料は、組成物の総重量を基準にして1.2重量%のフィブリル濃度、実施例1の組成物と同じナイロン6,6とP P Eの相対量、及び14.54KΩ-c mのバルク抵抗率を有していた。

【0079】

カーボンフィブリルの重量分率を組成物の総重量を基準にして1.2%に保ちつつステアリン酸カルシウムの量を種々変えた実施例2～5を、同じ相対量のナイロン6,6及びP P Eを使用して実施例1と同様にして調製した。

【0080】

ステアリン酸カルシウムの重量分率をナイロン6,6の総重量を基準にして0.9%に保ちつつカーボンフィブリルの量を変化させた実施例6～8を、同じ相対量のナイロン6,6及びP P Eを使用して実施例1と同様にして調製した。

【0081】

ステアリン酸カルシウム以外の導電性向上剤をナイロン6,6粉末中の5%分散物として添加した実施例9～14を、同じ相対量のナイロン6,6及びP P Eを使用して実施例1と同様にして調製した。実施例9～14の組成物は、1.2重量%のカーボンフィブリルを含んでいた。実施例9～14の材料は、ナイロン6,6の重量を基準にして0.9重量%のステアリン酸カルシウムを含んでいた。

【0082】

【表1】

10

20

30

40

表1. 抵抗率及び耐衝撃性に対するステアリン酸カルシウムの効果

例	[ステアリン酸Ca] ^a	SVR ^b	アイゾット ^c
比較例1	0%	14.54	4.63
実施例1	0.45%	9.06	4.68
実施例2	0.90%	0.57	4.07
実施例3	1.35%	3.38	4.24
実施例4	1.8%	0.59	3.89
実施例5	2.25%	0.36	3.08

^a ナイロン6,6合計量に対するステアリン酸カルシウムの重量パーセン

^b ト. 体積抵抗率(kΩ-cm単位). ^c ft-lb/in.

【0083】

表1は、約40.72部のポリフェニレンエーテル、約46.74部のナイロン6,6、約11.14部の耐衝撃性改良剤、約1.2部のカーボンフィブリル、及び組成物に存在するナイロン6,6の重量を基準にして約0～約2.5重量%のステアリン酸カルシウムからなるポリフェニレンエーテルーナイロン6,6-カーボンフィブリル複合材組成物の電気的性質及び耐衝撃性に対するステアリン酸カルシウムの効果を例示している。組成物のステアリン酸カルシウム量の増加に伴ってSVRが着実に減少することが分かる。

【0084】

ステアリン酸カルシウム添加の結果、所望レベルの導電性を達成するために必要な導電性充填材は少なくなり、衝撃強さにもほとんど影響がない。このことは、ステアリン酸カルシウムのレベルをナイロン6,6の重量に対して0.9重量%に保ちつつカーボンフィブリルの量を変化させた表2で実証される。実施例7に例示した通り、0.8%のカーボンフィブリルと共に0.9%のステアリン酸カルシウムが存在すると、30%多いカーボンフィブリルを含む対照試料(比較例1)よりも優れた導電性を有する複合材組成物が得られる。

【0085】

【表2】

表2. 一定ステアリン酸カルシウム配合量における抵抗率

及び耐衝撃性に対するカーボンフィブリル添加量の効果

例	[Cフィブリル] ^a	SVR ^b	アイゾット ^c
比較例1 ^d	1.2%	14.54	4.63
実施例2	1.2%	0.57	4.07
実施例6	1.0%	1.45	3.84
実施例7	0.8%	3.85	4.27
実施例8	0.6%	127000	4.27

^a カーボンフィブリル重量パーセント. ^b 体積抵抗率(kΩ-cm単位).^c ft-lb/in. ^d ステアリン酸カルシウムを含まない。

【0086】

表3は、導電性ポリマーブレンドの抵抗率を低下させる点（すなわち、導電性を向上させる点）での様々なカルボン酸塩の相対効果を例示している。

10

【0087】

【表3】

表3. 抵抗率に対する成分Cの効果の例

例	成分C ^a	SVR ^b
比較例1 ^c	なし	14.54
実施例2	ステアリン酸カルシウム	0.57
実施例9	ステアリン酸スズ	7.16
実施例10	モンタン酸カルシウム ^d	4.17
実施例11	ステアリン酸マグネシウム	3.38
実施例12	ステアリン酸ナトリウム	10.3
実施例13	ステアリン酸リチウム	12.9
実施例14	ステアリン酸亜鉛	1.33

^a すべての試料はナイロン6,6重量を基準にして1.2重量%のカーボンフィブリル及び0.9重量%のステアリン酸カルシウムを含んでいた。

20

^b 体積抵抗率(kΩ-cm単位). ^c ステアリン酸カルシウムを含まない。^d モンタン酸のカルシウム塩CAS#68308-22-5.

30

【0088】

以上、本発明を特にその好ましい実施形態を参照して詳しく説明してきたが、本発明の技術思想及び技術的範囲内で様々な変形及び修正が可能であることが理解されよう。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 May 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/37507 A1

(51) International Patent Classification: H01B 1/22, I/24, I/12

(81) Designated States (national): AT, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GR, GM, IR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, LV, MA, MD, MO, MK, MN, MW, MX, NZ, NG, NZ, NL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(21) International Application Number: PCT/US01/23468

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MN, MZ, SC, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MK, NE, SN, TD, TG).

(22) International Filing Date: 17 July 2001 (17.07.2001)

(85) Publication Language: English

(26) Filing Language: English

(86) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/705,269 3 November 2000 (03.11.2000) US

Published:
with international search report(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
(US)US); a Corporation of the State of New York, 1 River
Road, Schenectady, NY 12345 (US).

(72) Inventors: TODT, Michael, Leslie, 1801 Avenue A, Schenectady, NY 12308 (US); RODRIGUES, David, Ernest, 4 Scotch Mist Way, Malta, NY 12020 (US); TING, Sui-Pek, 18 Bluestone Lane, Slingerlands, NY 12159 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(74) Agent: SNEYDER, Bernard et al.; General Electric Company, 3125 Easton Temple, W3C, Fairfield, CT 06431 (US).

WO 02/37507 A1

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE COMPOSITIONS, METHOD FOR MAKING, AND METHOD FOR ELECTRICAL CONDUCTIVITY ENHANCEMENT

(57) Abstract: Inclusion of relatively small amounts of organic ionic species, such as calcium stearate, in the preparation of an electrically conductive polymer composite composition provides a composition having enhanced electrical properties relative to the composite composition lacking the added organic ionic species. As a result of this enhancement, normally insulating materials which rely upon a conductive filler to render them electrically conductive, can be made to achieve a given level of conductivity using less of the conductive filler than would otherwise be required. As a result, the adverse effects of the conductive filler on the polymer's physical properties can be minimized while maintaining a high level of electrical conductivity.

WO 02/07507

PCT/US01/22468

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE COMPOSITIONS,
METHOD FOR MAKING, AND METHOD FOR ELECTRICAL CONDUCTIVITY
ENHANCEMENT

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to electrically conductive polymer composite materials, and more particularly to methods for improving the electrical conductivity of such materials.

Normally electrically insulating polymers can be made electrically conductive via the addition of electrically conductive fillers such as carbon fibers, carbon blacks, or metal fibers. In each case, sufficient amount of filler must be added to overcome the percolation threshold, the critical concentration of filler at which the polymer will conduct an electrical current. Beyond this threshold conductivity increases markedly as additional electrically conductive filler is added. It is believed that at the percolation threshold, uninterrupted chains of conducting particles first appear in the system. The addition of still greater amounts of electrically conductive filler produces a correspondingly higher number of uninterrupted chains and this results in still higher levels of conductivity.

Electrically conductive polymer systems are prized as materials for electromagnetic shielding in electronics applications and as materials used in the fabrication of structures to which paint may be applied using electrostatic painting techniques. A variety of electrically conductive fillers, such as carbon fibers, carbon fibrils and carbon black have been employed to impart electrical conductivity to otherwise insulating polymeric materials. The use of such fillers may however degrade other important physical characteristics of the material such as its impact strength. In addition, certain fillers such as carbon fibrils are high cost materials. Some electrically conductive fillers have a more pronounced negative effect on a material's physical properties than others but nearly all polymer systems incorporating them suffer a degradation of impact strength, or other physical property not related to conductivity, relative to the unfilled polymer systems. In many instances, the desired level of

WO 02/17507

PCT/US01/22468

electrical conductivity cannot be obtained without sacrificing at least some part of the material's inherent impact strength. Therefore, it would be desirable to maximize the electrical conductivity enhancing effect of the conductive filler while minimizing the resultant loss in impact properties.

5 The instant invention is based upon the discovery that certain organic compounds function as conductivity enhancing agents in organic conductive composite compositions, and that the inclusion of one or more of these conductivity enhancing agents reduces the amount of conductive filler required in order to achieve a given level of electrical conductivity relative to that required in the absence of the conductivity enhancing agent. The instant invention overcomes the limitations of earlier conductive composite polymer systems in that high levels of electrical conductivity can be achieved at reduced concentrations of electrically conductive filler relative to compositions lacking the conductivity enhancing agents. In this way, the present invention reduces the amount of electrically conductive filler required, thereby reducing the cost of the polymer system.

15

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to organic conductive materials comprising a conductivity enhancing agent, said organic conductive materials having improved conductivity relative to materials lacking said conductivity enhancing agent. One aspect of the invention, therefore, is an electrically conductive polymer composite composition comprising:

20

- (A) an organic polymer matrix;
- (B) an electrically conductive filler; and
- (C) a conductivity enhancing agent selected from the group consisting of salts of carboxylic acids, salts of thiocarboxylic acids, salts of dithiocarboxylic acids, salts of sulfonic acids, salts of sulfinic acids, salts of phosphonic acids, salts of phosphinic acids, and mixtures thereof.

25

WO 02/37507

PCT/US01/22468

The invention further relates to methods of preparing electrically conductive polymer composite materials, to methods of enhancing the conductivity of electrically conductive polymer composite materials and articles prepared from these materials.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention may be understood more readily by reference to the following detailed description of preferred embodiments of the invention and the examples included herein. In this specification and in the claims which follow, reference will be made to a number of terms which shall be defined to have the following meanings.

As used herein the term "electrically conductive polymer composite composition" is used interchangeably with the term "electrically conductive polymer composite material" and refers to a composition having a measurable level of electrical conductivity, comprising an organic polymer matrix and an electrically conductive filler and optionally a conductivity enhancing agent.

As used herein the term "organic polymer matrix" refers to an organic polymer or mixture of one or more organic polymers.

As used herein the term "electrically conductive filler" refers to a material, such as carbon fibrils or carbon fibers, which when added to a nonconductive organic polymer matrix produces an electrically conductive composite material.

As used herein the term "conductivity enhancing agent" refers to an additive which when combined in a composition comprising an organic polymer matrix and an electrically conductive filler, improves the electrical conductivity of the composition, as measured by its conductivity or resistivity, relative to an otherwise identical composition lacking the conductivity enhancing agent.

The term "structural units" made in reference to polymers is used to designate the structure of repeat units within the polymer. In the case of polyphenylene ethers, structural units are understood to be derived from the monomer, or in the alternative the mixture of monomers, used in the preparation of the polyphenylene ether. For

WO 02/37507

PCT/US01/22468

example the polyphenylene ether, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene-*co*-2,3,6-trimethyl-1,4-phenylene ether) (CAS Number 58295-79-7), contains structural units derived from 2,6-dimethylphenol and 2,3,6-trimethylphenol.

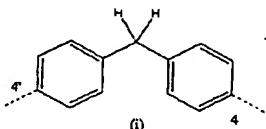
5 As defined herein the term "thermoplastics" includes materials commonly referred to as "thermoplastic elastomers".

As defined herein the term "carbon fibril" includes materials commonly referred to as "carbon nanotubes". In addition the term "carbon fibril" includes derivatized carbon fibrils such as metal coated carbon fibrils.

10 As defined herein the terms "carbon fiber" includes derivatized carbon fibers such as metal coated carbon fibers.

As used herein the term "weight percent" refers to the weight of a constituent of a composition relative to the entire weight of the composition unless otherwise indicated.

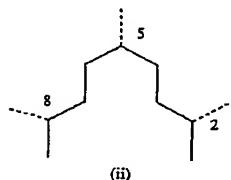
15 As used herein the term "aromatic radical" refers to a radical having a valency of at least one comprising at least one aromatic group. Examples of aromatic radicals include, but are not limited to phenyl, pyridyl, furanyl, thiienyl, naphthyl, phenylene, biphenyl. The term includes groups containing both aromatic and aliphatic components, for example a benzyl group or the diarylmethylene group (i).



WO 02/17507

PCT/US01/22468

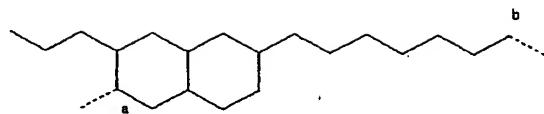
5 As used herein the term "aliphatic radical" refers to a radical having a valency of at least one comprising a linear or branched array of atoms which is not cyclic. The array may include heteroatoms such as nitrogen, sulfur and oxygen or may be composed exclusively of carbon and hydrogen. Examples of aliphatic radicals include, but are not limited to methyl, methylene, ethyl, ethylene, hexyl, hexamethylene, an array of carbon atoms (ii) with valencies at positions 2, 5, and 8 and the like.



10 As used herein the term "cycloaliphatic radical" refers to a radical having a valency of at least one comprising an array of atoms which is cyclic but which is not aromatic. The array may include heteroatoms such as nitrogen, sulfur and oxygen or may be composed exclusively of carbon and hydrogen. Examples of cycloaliphatic radicals include, but are not limited to cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, tetrahydrofuryl, an array of carbon atoms (iii) with valencies indicated at positions a and b, and the like.

WO 02/37507

PCT/US01/22468



(iii)

As used herein the term "C₁-C₄₀ dialkylammonium" refers to an organic ammonium group bearing two alkyl groups each of which may be comprised of from 1 to 40 carbon atoms. Like terms such as C₁-C₄₀ trialkylammonium, C₁-C₄₀ tetraalkylammonium, C₄-C₁₀ tetraarylphosphonium, C₁-C₄₀ trialkylsulfonium, C₁-C₄₀ triarylsulfonium have analogous meanings. Thus a C₁-C₄₀ trialkylsulfonium ion might contain as few as three and as many as 120 carbon atoms.

5 Component (A) of the electrically conductive composite composition of the present invention comprises at least one thermoplastic or thermosetting polymeric material in which the electrically conductive filler, Component (B), and conductivity enhancing agent, Component (C), may be dispersed. Component (A) may include organic linear and branched thermoplastics and thermosetting materials. Where component (A) is a mixture of two or two or more polymeric components, said mixture may have the characteristics of a blend in which the components form discrete phases or a miscible blend or polymer alloy in which the polymeric components have substantial solubility

10 15

in one another and tend to form a single phase composition. Alternatively, a mixture of polymeric components comprising component (A) may have characteristics intermediate between a phase separated blend and a substantially single phase material.

20 Polymeric materials comprising component (A) are commonly known materials which are either commercially available or prepared according to known synthetic methodology such as those methods found in *Organic Polymer Chemistry*, by K. J. Saunders, 1973, Chapman and Hall Ltd. Examples of classes of thermoplastic polymeric materials suitable for use as component (A), either singly or in combination

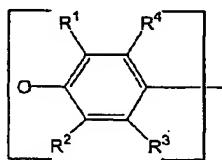
WO 02/07507

PCT/US01/22468

with another material include polyphenylene ethers, polyamides, polysiloxanes, polyesters, polyimides, polyetherimides, polysulfides, polysulfones, polyethersulfones, olefin polymers, polyurethanes and polycarbonates. Component (A) may comprise thermosetting materials as well. Examples of classes of thermosetting materials which may be used as component (A) include polyepoxides, phenolic resins, polybismaleimides, natural rubber, synthetic rubber, silicone gums, thermosetting polyurethanes and the like.

Examples of thermoplastic and thermosetting materials which may comprise component (A) include materials illustrated in (1) through (10) below.

10 (1) Polyphenylene ethers comprising structural units I



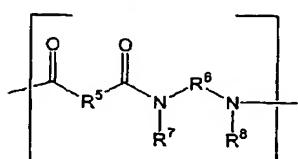
wherein R¹-R⁴ are independently hydrogen, halogen, C₁-C₁₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl or C₆-C₂₀ cycloalkyl. Polyphenylene ethers incorporating structure units I include poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), poly(2,3,6-trimethyl-1,4-phenylene ether), poly(3-benzyl-2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), poly(2,6-diethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-isobutyl-1,4-phenylene ether), poly(2,6-diisopropyl-1,4-phenylene ether), poly(3-bromo-2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylene ether), poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene ether) and copolyphenylene ethers such as poly(2,6-dimethyl-1,4-

WO 02/37507

PCT/US01/22468

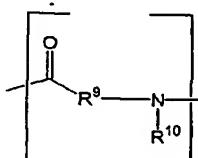
phenylene-co-2,3,6-trimethyl-1,4-phenylene ether) incorporating two or more of the structural units found in the homopolyphenylene ethers listed above;

(2) Polyamides comprising structural units II



II

5 wherein R⁵ and R⁶ are independently C₁-C₂₀ alkylenes, C₆-C₂₀ arylene or C₃-C₂₀ cycloalkylene; R⁷ and R⁸ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl; and III



III

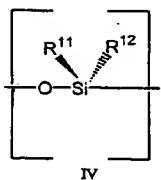
wherein R⁹ is C₁₋₂₀ alkylenes, C₆-C₂₀ arylene or C₅₋₂₀ cycloalkylene; and R¹⁰ is C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl. Polyamides incorporating

WO 02/37507

PCT/US01/22468

structural units II include polyamides and copolyamides obtained by polycondensation of a diamine selected from the group consisting of 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane, hexamethylenediamine, nonamethylenediamine, undecamethylenediamine, dodecamethylenediamine and mixtures thereof, with a diacid selected from the group consisting of succinic acid, adipic acid, nonanedioic acid, sebatic acid, dodecanedioic acid, terephthalic acid, isophthalic acid and mixtures thereof. Polyamides incorporating structural units III include those polyamides derived from polymerization of α -pyrrolidone, α -piperidone, caprolactam, 6-aminocaproic acid, 7-aminoheptanoic acid, 9-aminonanoic acid, 10-aminodecanoic acid, 11-aminoundecanoic acid and 12-aminododecanoic acid or mixtures thereof. Polyamides falling within the scope of the present invention which may serve as component (A) include nylon 4/6, nylon 6, nylon 6/6, nylon 6/9, nylon 6/10 and nylon 6/12.

(3) Polysiloxanes comprising structural units IV

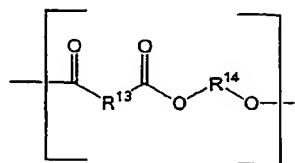


15 wherein R¹¹ and R¹² are independently C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₄-C₂₀ aryl, C₂-C₁₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl. Polysiloxanes incorporating structural units IV include branched and linear homopolymers such as polydimethylsiloxane, polymethylphenylsiloxane, polydiphenylsiloxane, polymethylvinylsiloxane, and copolymers thereof incorporating two or more of the structural units of said 20 homopolysiloxanes.

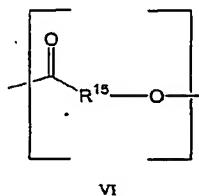
WO 02/07507

PCT/US01/22468

(4) Polyesters comprising structural units V

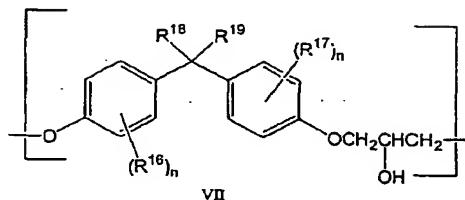


wherein R¹³ and R¹⁴ are independently C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene; and VI



5 wherein R¹⁵ is C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene. Polyesters incorporating structural units V and VI include poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), poly(ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate), polybutyrolactone and polyvalerolactone.

(5) Polyepoxides comprising structural units VII



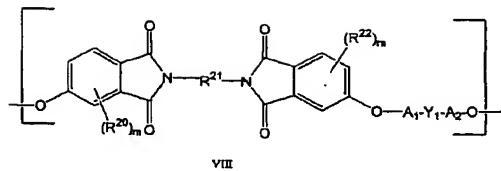
wherein R¹⁶ and R¹⁷ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₆-C₂₀ cycloalkyl;

5 R¹⁸ and R¹⁹ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl, and further R¹⁸ and R¹⁹ may together form a C₄-C₂₀ cycloaliphatic ring which may be substituted by one or more C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₆-C₂₀ cycloalkyl groups, or a combination thereof; and n is an integer from 0 to 4. Polyepoxides incorporating structural units VII include epoxy resins prepared from the mono- and diglycidyl ethers of bisphenol A.

10 (6) Polyetherimides comprising structural units VIII

WO 02/37507

PCT/US01/22468

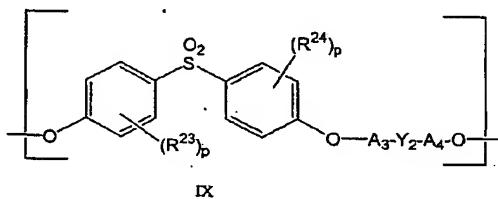


wherein R²⁰ and R²² are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

R²¹ is C₂-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene;

5 each A¹ and A² is a monocyclic divalent aryl radical and Y¹ is a bridging radical in which one or two carbon atoms separate A¹ and A²; and m is an integer from 0 to 3. Examples of polyether imides are Ultem[®] polyether imides available from the General Electric Company.

(7) Polyethersulfones comprising structural units IX



10 wherein R²³ and R²⁴ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

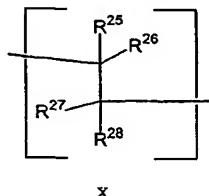
WO 03/37507

PCT/US01/22468

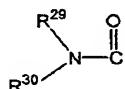
each A^3 and A^4 is a monocyclic divalent aryl radical and Y^2 is a bridging radical in which one or two carbon atoms separate A^3 and A^4 ; and p is an integer from 0 to 3. Examples of polyethersulfones include those prepared from 4,4'-dichlorodiphenylsulfone and bisphenols such as bisphenol A, bisphenol Z and bisphenol M.

5

(8) Olefin polymers comprising structural units X



wherein R^{25} , R^{26} , R^{27} and R^{28} are independently at each occurrence halogen, cyano, carboxyl, C_1-C_{20} alkoxy carbonyl, C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl, C_5-C_{21} aralkyl, C_1-C_{20} cycloalkyl or



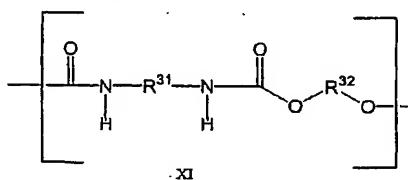
10 groups, wherein R^{29} and R^{30} are C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl, C_7-C_{21} aralkyl or C_5-C_{20} cycloalkyl groups; or R^{29} and R^{30} together form a C_6-C_{20} cycloaliphatic group. Olefin polymer containing structural units X include polystyrene, polyacrylonitrile,

WO 02/37507

PCT/US01/22468

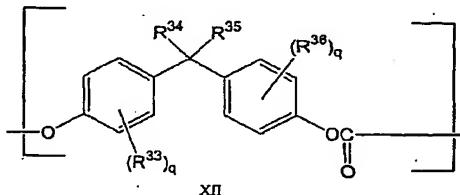
polymalic acid, copolymers of styrene and maleic acid, poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene), poly(acrylic acid) and poly(methyl methacrylate).

(9) Polyurethanes comprising structural XI



5 wherein R³¹ and R³² are independently C₂C₂₀ alkylene, C₄C₂₀ arylene, C₄C₂₀ diarylene, C₄C₂₀ diaralkylene or C₅C₂₀ cycloalkylene. Polyurethanes incorporating structural units XI include poly(1,4-butanediol)-tolylcne-2,4-diisocyanate and poly[4,4'methylenebis(phenylisocyanate)-alt-1,4-butanediol/polytetrahydrofuran] available from Aldrich Chemical Company.

(10) Polycarbonates comprising structural units XII



WO 02/37507

PCT/US01/22468

wherein R¹³ and R¹⁴ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₄-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

R¹⁴ and R¹⁵ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl, and further

5 R²⁴ and R²⁵ may together form a C₄-C₂₀ cycloaliphatic ring which may be substituted by one or more C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, C₅-C₂₀ cycloalkyl groups or a combination thereof, and q is an integer from 0 to 4. Polycarbonates incorporating structural units XII include bisphenol A polycarbonate, bisphenol Z polycarbonate, bisphenol M polycarbonate, copolycarbonates incorporating bisphenol A and bisphenol Z, and polyester carbonates such as Lexan SP® available from the General Electric company.

10 Where component (A) comprises a polyphenylene ether and a polyamide in combination it may be desirable to include an impact modifying polymer, as part of the polymer matrix, to improve the impact resistance of articles prepared from the compositions of the present invention. Suitable impact modifying agents for the purposes of the present invention include, but are not limited to, commercially available impact modifying agents, such as Kraton® rubber impact modifiers available from Shell Chemicals. Additionally, polymeric materials prepared from styrene, ethylene, and maleic acid or maleic anhydride; polymeric materials prepared from ethylene and unsaturated carboxylic acids and their metal salts; polymers prepared from olefins containing acid groups; block copolymers prepared from vinylaromatic monomers, such as styrene and alpha-methyl styrene, conjugated dienes, such as butadiene and cyclopentadiene, and unsaturated carboxylic acids and anhydrides; block copolymers prepared from vinylaromatic monomers, such as 15 styrene and alpha-methyl styrene, olefins such as propylene, conjugated dienes, such as butadiene and cyclopentadiene, and unsaturated carboxylic acids and anhydrides may be employed. Examples of other suitable impact modifying agents are styrene-butadiene random and block copolymers, styrene-ethylene-propylene terpolymers, styrene-propylene-styrene block copolymers, styrene-butadiene-styrene block

20

25

WO 02/37507

PCT/US01/22468

comprising component (B) are commonly known materials such as carbon black and carbon fibrils which are either commercially available or prepared according to known synthetic methodology such as those methods found in U.S. Patent Nos. 5,591,382 and 4,663,230. Carbon black is available from the Cabot Corporation. 5 Vapor grown carbon fibers are commercially available from Applied Sciences Corporation. Carbon and graphite fibers are available from the Hexcel, Zoltek and Akzo Nobel corporations. Singlewall nanotubes which may likewise serve as the conductive filler are available from the Tubes@Rice and Carbolex companies. Multiwall nanotubes are available from the MER and Carbon Solutions companies 10 among others. Metal coated fibers are available from the Composite Materials Corporation, LLC and Ostolski Laboratories. Metallic powders are available from the Bekaert Corporation.

Component (C) of the electrically conductive polymer composite materials of the present invention comprises at least one conductivity enhancing agent which when 15 combined with components (A) and (B) affords a composition possessing a greater level of conductivity than an otherwise identical composition comprising only components (A) and (B). In one embodiment, the present invention provides conductivity enhancing agents which may be added to improve the conductivity of an already electrically conductive polymer composite material, without sacrificing other 20 important physical properties of the material such as glass transition temperature or impact resistance. Suitable conductivity enhancing agents include the salts of carboxylic acids, salts of thio- and dithiocarboxylic acids, salts of organic sulfonic and organic sulfinic acids, and salts of organic phosphorous and organic phosphoric acids represented by structure XIII.

$$R^{37}-(Q^1)_x$$

XIII

25 wherein R^{37} is a C₁-C₆₀ aliphatic radical, a C₃-C₄₀ cycloaliphatic radical, or a C₄-C₄₀ aromatic radical, said radicals being optionally substituted by one or more substituents, said substituents being independently at each occurrence halogen,

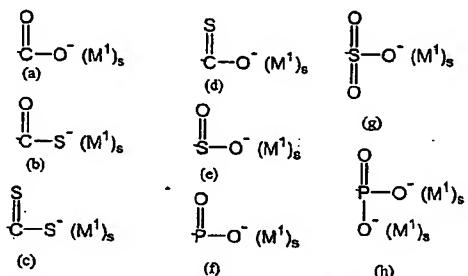
WO 02/37507

PCT/US01/22468

5 amino, ammonium, C_1-C_{40} alkylamino, C_1-C_{40} dialkylamino, C_1-C_{40} trialkylammonium, C_1-C_{40} arylamino, C_1-C_{40} diarylamino, C_1-C_{40} alkyl, C_1-C_{40} alkoxy, C_1-C_{40} alkylthio, C_1-C_{40} alkylsulfinyl, C_1-C_{40} alkylsulfonyl, C_1-C_{40} cycloalkyl, C_1-C_{40} aryl, C_1-C_{40} arylxy, C_1-C_{40} arylthio, C_1-C_{40} arylsulfinyl, C_1-C_{40} arylsulfonyl, hydroxylsulfonyl, hydroxy, mercapto, cyano, oxo, imino, aminoimino, hydroxyimino, alkoxyimino, nitro, nitroso, formyl, carboxyl, carboxylate, thiocarboxyl, dithiocarboxyl, C_1-C_{40} alkoxycarbonyl, C_1-C_{40} alkoxythiocarbonyl, C_1-C_{40} alkylthiocarbonyl, or phosphoryl groups;

10 r is an integer having a value of from 0 to about 10;

10 Q^1 is independently at each occurrence structure (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) or (h)



15 wherein M^1 is selected from the group consisting of monovalent metal cations, divalent metal cations, trivalent metal cations, ammonium ions, C_1-C_{40} alkylammonium ions, C_1-C_{40} dialkylammonium ions, C_1-C_{40} trialkylammonium ions, C_1-C_{40} tetraalkylammonium ions, C_1-C_{40} tetraarylphosphonium ions, C_1-C_{40} trialkylsulfonium ions, C_1-C_{40} triarylsulfonium ions or C_1-C_{40} aryl C_1-C_{40} dialkylsulfonium ions; and

s is an integer or a fraction of an integer having a value of 1, $\frac{1}{2}$ or $\frac{1}{3}$.

WO 02/07507

PCT/US01/22468

Groups (a)-(h) of structure XIII comprise metal cations, ammonium ions, organic ammonium ions, organic sulfonium ions and organic phosphonium ions. Conductivity enhancing agents comprising metal cations include carboxylic, thiocarboxylic, dithiocarboxylic, sulfonic, sulfinic, phosphoric and phosphorus acid salts comprising cations of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, copper, silver, zinc, cadmium and tin. Fully ionized and partially ionized calcium salts of mono- and polycarboxylic acids having structure XIV may serve as component (C),



XIV

wherein R^{14} is a C_1-C_{10} aliphatic radical, C_5-C_{14} cycloaliphatic radical, or a C_6-C_{10} aromatic radical; t is an integer having a value of from 1 to 10; u is an integer or half integer having a value of from 1/2 to 5; and v is an integer having a value of $t-2u$. Calcium salts of mono- and polycarboxylic acids having structure XIV are illustrated by, but are not limited to, the calcium salts of formic, acetic, propionic, butyric, valeric, octanoic, dodecanoic, tetradecanedioic, stearic, oleic, oxalic, malonic, succinic, sebacic, dodecanoic, terephthalic, 2,6-naphthalenedioic, Kemp's tricid, and 9-carboxyundecanedioic acid or mixtures thereof.

In addition, one or more salts of polymeric materials bearing one or more of the groups (a)-(h) may be used as component (C). Salts of polymeric acids such in which some or all of the carboxyl group hydrogen atoms have been exchanged with one or more suitable metal, ammonium, phosphonium or sulfonium cations are illustrated by the calcium salts of polyacrylic and polymaleic acids and the like.

Where component (C) comprises organic ammonium ions, said organic ammonium ions are illustrated by, but not limited to, tetramethylammonium, decylmethylammonium, methylundecylammonium, dodecylmethylammonium, methyltridecylammonium, methyltetradecylammonium, methylpentadecylammonium, hexadecylmethylammonium, heptadecylmethylammonium,

WO 02/37507

PCT/US01/22468

methyloctadecylammonium, decyldimethylammonium, dimethylundecylammonium,
dimethylododecylammonium,
dimethyltetradecylammonium,
dimethylhexadecylammonium,
5 dimethyloctadecylammonium,
dimethylundecylammonium,
dimethyltrimethylammonium,
trimethylundecylammonium,
tridecyltrimethylammonium,
pentadecyltrimethylammonium,
heptadecyltrimethylammonium and octadecyltrimethylammonium cations.
10 Component (C) may comprise phosphonium and sulfonium ions which are illustrated by, but not limited to, tetraphenylphosphonium, triphenylundecylphosphonium, triphenyl sulfonium and trimethylsulfonium ions.

The instant invention provides electrically conductive polymer composite materials wherein component (A), comprises from about 50 to about 99.9 weight percent of the composition, component (B) comprises from about 0.1 to about 20 weight percent of the composition, and component (C) comprises from about 0.001 to about 10 weight percent of the composition.

In a preferred embodiment, the instant invention provides electrically conductive polymer composite materials wherein component (A), comprises from about 80 to about 99.0 weight percent of the composition, component (B) comprises from about 0.1 to about 10.0 weight percent of the composition, and component (C) comprises from about 0.01 to about 5 weight percent of the composition.

In a still more preferred embodiment, the instant invention provides electrically conductive polymer composite materials wherein component (A), comprises from about 90 to about 99.0 weight percent of the composition, component (B) comprises from about 0.5 to about 2.0 weight percent of the composition, and component (C) comprises from about 0.1 to about 1 weight percent of the composition.

In an even more preferred embodiment, the instant invention provides electrically conductive polymer composite materials wherein component (A), comprises a

WO 02/37507

PCT/US01/22468

5 polyphenylene ether, a polyamide and an impact modifier wherein the polyphenylene ether is present in amount in a range between about 35 and about 65 weight percent, the polyamide is present in an amount in a range between about 65 and about 35 weight percent and the impact modifier is present in a range between about 0.1 and about 20 weight percent of the total weight of the composition.

10 The composite compositions of the present invention may be prepared using melt processing techniques. Typically, melt processing involves subjecting component (A), (B) and (C) of the electrically conductive polymer composite composition to intimate mixing at a temperature in a range between about 400 degrees Fahrenheit (°F) and about 600°F. Melt processing in an extruder is preferred.

15 In one embodiment the present invention provides an electrically conductive polymer composite composition by extruding a mixture comprising components (A), (B) and (C) together with any additives such as flame retardants, UV stabilizers, mold release agents and the like at temperatures ranging from about 400°F to about 600°F to provide an extrudate. Coextrusion of components (A), (B) and (C) may be carried out as follows: A dry blend comprising components (A), (B) and (C) is charged to the feed inlet of an extruder and mixed and heated at temperatures ranging from about 400°F to about 600°F to produce an extrudate which may be pelletized for further processing into molded articles. Any vented zones in the extruder may be maintained 20 at atmospheric pressure or adapted for a vacuum venting.

25 In yet another embodiment, the present invention provides an electrically conductive polymer composite composition by extruding a mixture comprising components (A), (B) and (C) as follows: A portion of component (A) together with any additives which may be desirable, such as compatibilizing agents, impact modifying agents, flame retardants, mold release agents and the like, is charged to the feed inlet of an extruder and mixed and heated at temperatures ranging from about 400°F to about 600°F. Component (B), dispersed in component (A) itself or in at least one component of component (A), and component (C), likewise dispersed in component (A) itself or in at least one component of component (A), are introduced at a feed inlet of the

WO 02/37507

PCT/US01/22468

extruder closer to the die than the feed inlet used to introduce components (A). Control of the rates of introduction of the dispersions of components (B) and (C) provides a means to vary the amounts of each of the components present in the electrically conductive polymer composite composition.

5 Articles made from the compositions of the present invention may be obtained by forming the electrically conductive polymer composite composition by such means as injection molding, compression molding and extrusion methods. Injection molding is the more preferred method of forming the article. Among the molded articles which may be prepared from the compositions of the present invention are automotive articles such as automotive body panels, fenders and the like, and computer housings and the like.

10

Examples

15 The following examples are put forth so as to provide those of ordinary skill in the art with a detailed disclosure and description of how the methods claimed herein are evaluated, and are not intended to limit the scope of what the inventors regard as their invention. Unless indicated otherwise, parts are by weight, temperature is in degrees centigrade. The materials and testing procedures used for the results shown herein are as follows:

20 The organic conductive composite materials exemplifying the present invention were prepared from commercially available nylon 6,6 and polyphenylene ether (PPE available from General Electric) and graphite fibrils as the electrically conductive filler. Carbon fibril-nylon 6,6 mixtures are available from Hyperion Catalysis International.

25 Resistivity measurements employed standard injection molded tensile bars as follows. An injection molded tensile bar was first lightly scored and then frozen in liquid nitrogen before fracturing the tab ends off (on the score marks) to obtain the narrow section having dimensions of approximately 2.5 x 0.5 x 0.125 inches. The sample was allowed to warm to room temperature and the fractured ends were painted with

WO 02/37507

PCT/US01/22468

conductive silver paint (sold by Ernest F. Fullam, item # 14811) to provide a uniform contact area across the entire cross section. Resistance was measured on a Wavetek RMS225 ohm-meter for samples having resistance values less than 40 MΩ or on a Keithley 617 electrometer for samples having resistance values between 40 MΩ and 200 GΩ. The specific volume resistivity (SVR or bulk resistivity) of the sample was calculated by multiplying the measured resistance times the cross sectional area of the bar divided by the length of the bar.

Notched IZOD impact test values were obtained at room temperature and are reported in foot-pounds per inch (ft.lb/in²).

Example 1

10 A dry blend of 40.72 parts PPE, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether, having an intrinsic viscosity of about 0.4 deciliters per gram (dL/g) as measured in chloroform at 30°C, 7.43 parts Kraton G1651 and 3.71 parts Kraton G1701 impact modifier, 0.1 parts potassium iodide, and 0.01 parts copper iodide was fed at a rate of 20.74 pounds per hour (phr) to the throat of a twin screw extruder operated at 290°C at 400 rpm.

15 Simultaneously, a blend of 38.03 parts nylon 6,6 powder, 5.90 parts nylon 6,6-carbon fibril mixture containing 20.0 percent by weight carbon fibrils, and 4.20 parts of a dispersion of calcium stearate powder in ground nylon 6,6 containing 5.0 percent by weight calcium stearate, was fed at a rate of 19.25 phr through a downstream inlet of the extruder. The extruded composite composition contained 1.20 percent by weight carbon fibrils based on the total weight of the composition and 0.45 percent by weight calcium stearate based upon the weight of nylon 6,6.

Comparative Example 1

20 The control sample was produced as in Example 1 with the exception that nylon 6,6 was substituted for the nylon 6,6-calcium stearate mixture. The resultant organic conductive material had a fibril concentration of 1.2% by weight based on the total weight of the composition, and the same relative amounts of nylon 6,6 and PPE as in the composition of Example 1 and a bulk resistivity of 14.54 K ohm-cm

WO 0337507

PCT/US01/22468

Examples 2-5, in which the weight fraction of carbon fibrils was maintained at 1.2 percent based on the total weight of the composition while varying the amount of calcium stearate, were prepared in a manner analogous to Example 1 using the same relative amounts of nylon 6,6 and PPE.

5 Examples 6-8, in which the weight fraction of calcium stearate was maintained at 0.9 percent based on the total weight of nylon 6,6 while varying the amount of carbon fibrils, were prepared in a manner analogous to Example 1 using the same relative amounts of nylon 6,6 and PPE.

10 Examples 9-14 were prepared in a manner analogous to that employed in Example 1 using the same relative amounts of nylon 6,6 and PPE, wherein a conductivity enhancing agent other than calcium stearate was added as a 5% dispersion in nylon 6,6 powder. The compositions of Examples 9-15 comprise 1.2 weight percent carbon fibrils. The materials of Examples 9-14 contained 0.9 weight percent calcium stearate based upon the weight of nylon 6,6.

TABLE 1. EFFECT OF CALCIUM STEARATE ON RESISTIVITY AND IMPACT PROPERTIES

Example	[Ca Stearate] ^a	SVR ^b	IZOD ^c
Comparative Example 1	0%	14.54	4.63
Example 1	0.45%	9.06	4.68
Example 2	0.90%	0.57	4.07

Example 3	1.35%	3.38	4.24
Example 4	1.8%	0.59	3.89
Example 5	2.25%	0.36	3.08

^a Weight percent calcium stearate with respect to total nylon 6,6. ^b Specific volume resistivity in kΩ-cm. ^c ft-lb/in.

Table I illustrates the effect of calcium stearate on electrical and impact properties of polyphenylene ether-nylon 6,6-carbon fibril composite compositions comprising about 40.72 parts polyphenylene ether, about 46.74 parts nylon 6,6, about 11.14 parts impact modifiers, about 1.2 parts carbon fibrils and calcium stearate in a range between about 0 and about 2.5 weight percent based upon the weight of nylon 6,6 present in the composition. It can be seen that the SVR decreases steadily as the amount of calcium stearate in the composition is increased.

As a result of calcium stearate addition, less of the conductive filler is required to achieve the desired level of electrical conductivity and there is little effect on impact strength. This is demonstrated in Table 2 wherein the level of calcium stearate is maintained at 0.9 weight percent with respect to the weight of nylon 6,6 while the amount of carbon fibrils is varied. As illustrated in Example 7, the presence of the 0.9% calcium stearate together with 0.8 % carbon fibrils affords composite composition having conductivity superior to a control sample containing 30 percent more carbon fibrils, Comparative Example 1.

TABLE 2. EFFECT OF CARBON FIBRIL LOADING ON RESISTIVITY AT IMPACT PROPERTIES AT CONSTANT CALCIUM STEARATE LOADING

Example	[C Fibril] ^a	SVR ^b	IZOD ^c
Comparative Example 1 ^d	1.2%	14.54	4.63

WO 0237507

PCT/US01/22468

Example 2	1.2%	0.57	4.07
Example 6	1.0%	1.45	3.84
Example 7	0.8%	3.85	4.27
Example 8	0.6%	127,000	4.27

^a Weight percent carbon fibril ^b Specific volume resistivity in kΩ-cm. ^c ft-lb/in. ^d Contains no calcium stearate

Table 3 illustrates the relative effectiveness of a variety of carboxylic acid salts at reducing the resistivity (i.e. enhancing the conductivity) of conductive polymer biccads.

TABLE 3. EXAMPLES OF EFFECT OF COMPONENT C ON RESISTIVITY.

Example	Component C ^a	SVR ^b
Comparative Example 1 ^c	none	14.54
Example 2	Calcium Stearate	0.57
Example 9	Tin Stearate	7.16
Example 10	Calcium Montanate ^d	4.17
Example 11	Magnesium Stearate	3.38
Example 12	Sodium Stearate	10.3
Example 13	Lithium Stearate	12.9
Example 14	Zinc Stearate	1.33

WO 0337507

PCT/US01/22468

^a All samples contained 1.2 weight percent carbon fibril and 0.9 weight percent calcium stearate based upon the weight of nylon 6,6.^b Specific volume resistivity in kΩ·cm.^c Contains no calcium stearate.^d Calcium salt of montanic acid CAS# 68308-22-5.

The invention has been described in detail with particular reference to preferred embodiments thereof, but it will be understood that variations and modifications can be effected within the spirit and scope of the invention.

WO 03/37507

PCT/US01/23468

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An electrically conductive polymer composite composition comprising:
 - (A) an organic polymer matrix;
 - (B) an electrically conductive filler; and
- 5 (C) a conductivity enhancing agent selected from the group consisting of salts of carboxylic acids, salts of thiocarboxylic acids, salts of dithiocarboxylic acids, salts of sulfonic acids, salts of sulfinic acids, salts of phosphonic acids, salts of phosphinic acids, and mixtures thereof.
- 10 2. A composition according to claim 1 in which component (A) comprises at least one thermoplastic selected from the group consisting of polyphenylene ethers, polyamides, polysiloxanes, polyesters, polyimides, polyetherimides, polysulfides, polysulfones, polyethersulfones, olefin polymers, polyurellanes, and polycarbonates.
- 15 3. A composition according to claim 1 in which component (A) comprises at least one thermoset selected from the group consisting of polyepoxides, phenolic resins, polybismaleimides, natural rubber, synthetic rubber, silicone gums, and thermosetting polyurethanes.
4. An electrically conductive polymer composite composition comprising:
 - (A) an organic polymer matrix;
 - (B) an electrically conductive filler; and
 - (C) a conductivity enhancing agent having structure XIII,
- 20

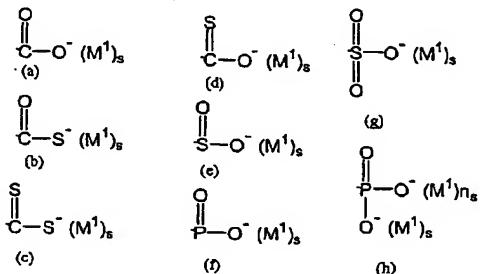
$R^{37}-(Q^1)_r$

XIII

wherein R^{37} is a C_1-C_{40} aliphatic radical, a C_1-C_{40} cycloaliphatic radical, or a C_4-C_{40} aromatic radical, said radicals being optionally substituted by one or more substituents, said substituents being independently at each occurrence halogen, amino, ammonium, C_1-C_{40} alkylamino, C_1-C_{40} dialkylamino, C_1-C_{40} trialkylammonium, C_1-C_{40} arylamino, C_4-C_{40} diarylamino, C_1-C_{40} alkyl, C_1-C_{40} alkoxy, C_1-C_{40} alkylthio, C_1-C_{40} alkylsulfinyl, C_1-C_{40} alkylsulfonyl, C_1-C_{40} cycloalkyl, C_4-C_{40} aryl, C_4-C_{40} arylxy, C_1-C_{40} arylthio, C_4-C_{40} arylsulfinyl, C_4-C_{40} arylsulfonyl, hydroxysulfonyl, hydroxy, mercapto, cyano, oxo, imino, aminoimino, hydroxyimino, alkoxyimino, nitro, nitroso, formyl, carboxyl, carboxylate, thiocarboxyl, dithiocarboxyl, C_1-C_{40} alkoxy carbonyl, C_1-C_{40} alkoxythiocarbonyl, C_1-C_{40} alkylthiocarbonyl, or phosphonyl groups;

5 r is an integer having a value of from 0 to about 10;

10 15 Q^1 is independently at each occurrence structure (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) or (h)



WO 03/37507

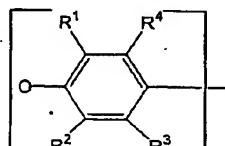
PCT/US01/122468

5 wherein M^1 is selected from the group consisting of monovalent metal cations, divalent metal cations, trivalent metal cations, ammonium ions, C_1 - C_{40} alkylammonium ions, C_1 - C_{40} dialkylammonium ions, C_1 - C_{40} trialkylammonium ions, C_1 - C_{40} tetraalkylammonium ions, C_1 - C_{40} tetrarylphosphonium ions, C_1 - C_{40} trialkylsulfonium ions, C_4 - C_{40} triarylsulfonium ions or C_4 - C_{40} aryl C_1 - C_{40} dialkylsulfonium ions; and

10 6 is an integer or a fraction of an integer having a value of 1, $\frac{1}{2}$ or $\frac{1}{3}$.

5. A composition according to claim 4 in which the organic polymer matrix comprises at least one polymer comprising structural units selected from the 10 group consisting of:

(1) polyphenylene ether structural units corresponding to structure I



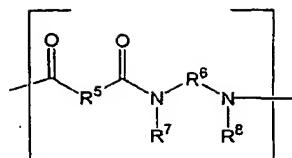
I

wherein R^1 - R^4 are independently hydrogen, halogen, C_1 - C_{10} alkyl, C_4 - C_{20} aryl, or C_4 - C_{20} cycloalkyl;

(2) polyamide structural units corresponding to structure II

WO 0237507

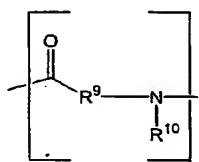
PCT/US01/22468



II

wherein R⁵ and R⁶ are independently C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene, or C₅-C₂₀ cycloalkylene, and

R⁷ and R⁸ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₄-C₂₀ aryl, C₅-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl; and structure III



III

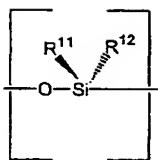
5 wherein R⁹ is C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene, or C₅-C₂₀ cycloalkylene, and

R¹⁰ is C₁-C₂₀ alkyl, C₄-C₂₀ aryl, C₅-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

(3) polysiloxane structural units corresponding to structure IV

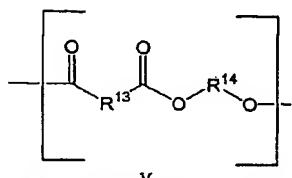
WO 02/37507

PCT/US01/22468

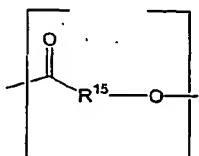


wherein R¹¹ and R¹² are independently C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₆-C₂₀ cycloalkyl;

(4) polyester structural units corresponding to structure V



5 wherein R¹³ and R¹⁴ are independently C₁-C₂₀ alkylene, C₆-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene; and structure VI



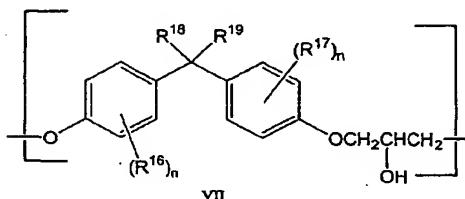
VI

WO 02/37507

PCT/US01/22468

wherein R^{15} is C_1-C_{20} alkylene, C_4-C_{20} arylene or C_{5-20} cycloalkylene;

(5) polyepoxide structural units corresponding to structure VII



wherein R^{16} and R^{17} are independently at each occurrence halogen, C_1-C_{20} alkyl, C_4-C_{20} aryl, C_7-C_{21} aralkyl or C_5-C_{20} cycloalkyl;

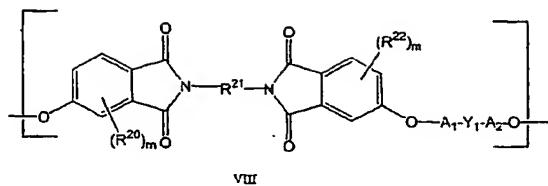
5 R^{16} and R^{19} are independently hydrogen, C_1-C_{20} alkyl, C_4-C_{20} aryl, C_7-C_{21} aralkyl or C_5-C_{20} cycloalkyl, and further R^{18} and R^{19} may together form a C_4-C_{20} cycloaliphatic ring which may be substituted by one or more C_1-C_{20} alkyl, C_4-C_{20} aryl, C_7-C_{21} aralkyl, and C_5-C_{20} cycloalkyl groups or a combination thereof; and

n is an integer from 0 to 4;

10 (6) polyetherimide structural units corresponding to structure VIII

WO 02/37507

РСТ/УСОЛ/72463



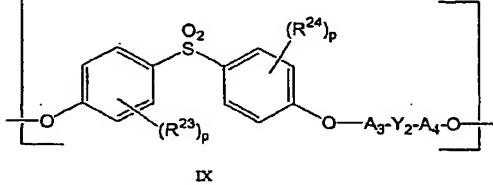
wherein R²⁰ and R²² are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

R^{21} is C_2 - C_{20} alkylene, C_4 - C_{20} arylene or C_5 - C_{20} cycloalkylene;

each A^1 and A^2 is a monocyclic divalent aryl radical and Y^1 is a bridging radical in which one or two carbon atoms separate A^1 and A^2 , and

AN ISLAND IN THE SUN

(7) polymerizable structural units corresponding to structure IX



wherein R²³ and R²⁴ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₃-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

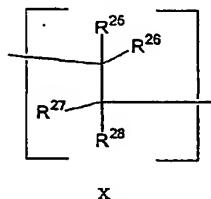
WO 02/J507

PCT/US01/22468

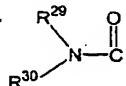
each A^3 and A^4 is a monocyclic divalent aryl radical and Y^2 is a bridging radical in which one or two carbon atoms separate A^3 and A^4 ; and

p is an integer from 0 to 3;

(8) olefin polymer structural units corresponding to structure X



5 wherein R^{25} , R^{26} , R^{27} and R^{28} are independently at each occurrence halogen, cyano, carboxyl, C_1-C_{20} alkoxy carbonyl, C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl, C_5-C_{21} aralkyl, C_5-C_{20} cycloalkyl or



groups,

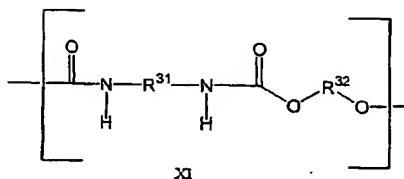
10 wherein R^{29} and R^{30} are C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl, C_7-C_{21} aralkyl or C_5-C_{20} cycloalkyl groups; or

R^{29} and R^{30} together form a C_5-C_{20} cycloaliphatic group;

WO 02/J7507

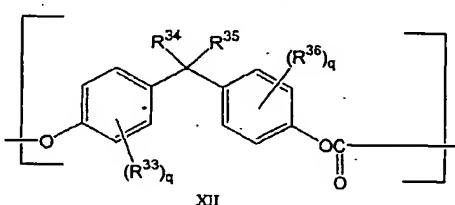
PCT/US01/22468

(9) polyurethane structural units corresponding to structure XI



wherein R³¹ and R³² are independently C₂-C₂₀ alkylene, C₆-C₂₀ arylene, C₆-C₂₀ diarylene, C₄-C₂₀ diaralkylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene; and

(10) polycarbonate structural units corresponding to structure XII



5 wherein R³³ and R³⁶ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

R³⁴ and R³⁵ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl, and further R³⁴ and R³⁵ may together form a C₄-C₂₀ cycloaliphatic ring

WO 02/07507

PCT/US01/22468

which may be substituted by one or more C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₁-C₂₁ alkoxy, and C₁-C₂₀ cycloalkyl groups or a combination thereof; and

q is an integer from 0 to 4.

6. A composition according to claim 4 in which the electrically conductive filler (B) comprises at least one member of the group consisting of
5 carbon fibrils;
carbon black;
carbon fibers; and
metallic particles.

10 7. A composition according to claim 4 wherein component (A) is present in an amount between about 50 and about 99.9 percent, component (B) is present in an amount between about 0.1 and about 20 percent and component (C) is present in an amount between about 0.001 and about 10 percent, based on the total weight of the composition.

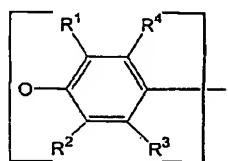
15 8. A composition according to claim 7 in which the conductivity enhancing agent is selected from the group consisting of at least one metal salt of a mono-, di-, tri- or tetracarboxylic acid.

9. A composition according to claim 8 in which the metal salt comprises at least one cation selected from among the cations of lithium, sodium, 20 potassium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, copper, silver, zinc, cadmium and tin.

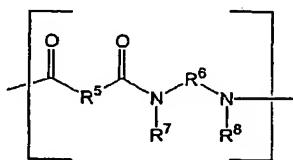
WO 02/37507

PCT/US01/22468

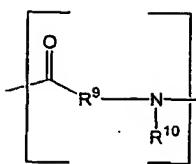
10. A composition according to claim 9 in which the organic polymer matrix (A) includes at least one polymer comprising structural units selected from the group consisting of



wherein R¹-R⁴ are independently hydrogen or methyl;



5 wherein R⁵ and R⁶ are independently C₂-C₁₀ alkylene; R⁷ and R⁸ are independently hydrogen or methyl; and



III

wherein R⁹ is C₁-C₂₀ alkylene and R¹⁰ is hydrogen or methyl.

5 11. A composition according to claim 10 further comprising at least one impact modifying agent, said impact modifying agent being present in an amount between about 0.1 and about 20 weight percent based upon the total weight of the composition.

12. A composition according to claim 11 in which component (A) comprises poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and nylon 6,6; component (B) comprises carbon fibrils; and component (C) comprises calcium stearate.

10 13. A composition according to claim 1 in which the conductivity enhancing agent (C) is at least one member of the group consisting of



XIV

wherein R¹⁸ is a C₁-C₄₀ aliphatic radical, a C₅-C₄₀ cycloaliphatic radical, or a C₆-C₄₀ aromatic radical;

t is an integer having a value of from 1 to 10;

u is an integer or half integer having a value of from 1/2 to 5; and

WO 02/37507

PCT/US01/12468

v is an integer having a value of t-2u.

14. A composition according to claim 1 wherein component (B) is a salt of a polymeric acid.

15. A method of making an electrically conductive polymer composite 5 composition comprising:

(A) an organic polymer matrix;

(B) an electrically conductive filler; and

(C) a conductivity enhancing agent selected from the group consisting 10 of salts of carboxylic acids, salts of thiocarboxylic acids, salts of dithiocarboxylic acids, salts of sulfonic acids, salts of sulfinic acids, salts of phosphonic acids, salts of phosphinic acids, and mixtures thereof;

said method comprising mixing components (A), (B) and (C) under melt processing conditions.

16. A method according to claim 15 in which component (A) 15 comprises at least one thermoplastic selected from the group consisting of polyphenylene ethers, polyamides, polysiloxanes, polyesters, polyimides, polyetherimides, polysulfides, polysulfones, polyethersulfones, olefin polymers, polyurethanes, and polycarbonates.

17. A method according to claim 15 in which component (A) 20 comprises at least one thermoset selected from the group consisting of polyepoxides, phenolic resins, polybismaleimides, natural rubber, synthetic rubber, silicone gums, and thermosetting polyurethanes.

18. A method of making an electrically conductive polymer composite 25 composition comprising:

(A) an organic polymer matrix;

WO 02/37507

PCT/US01/22468

(B) an electrically conductive filler; and
(C) a conductivity enhancing agent having structure XIII,

 $R^{37}-(Q^1)_r$

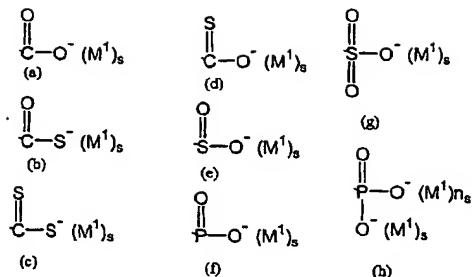
XIII

5 wherein R^{37} is a C_1-C_{10} aliphatic radical, a C_3-C_{40} cycloaliphatic radical, or a C_4-C_{40} aromatic radical, said radicals being optionally substituted by one or more substituents, said substituents being independently at each occurrence halogen, amino, ammonium, C_1-C_{40} alkylamino, C_1-C_{40} dialkylamino, C_1-C_{40} trialkylammonium, C_4-C_{40} arylamino, C_4-C_{40} diarylamino, C_1-C_{40} alkyl, C_1-C_{40} alkoxy, C_1-C_{40} alkylthio, C_1-C_{40} alkylsulfinyl, C_1-C_{40} alkylsulfonyl, C_3-C_{40} cycloalkyl, C_4-C_{40} aryl, C_4-C_{40} aryloxy, C_4-C_{40} arylthio, C_4-C_{40} arylsulfinyl, C_4-C_{40} arylsulfonyl, 10 hydroxysulfonyl, hydroxy, mercapto, cyano, exo, imino, aminoimino, hydroxyimino, alkoxyimino, nitro, nitroso, formyl, carboxyl, carboxylate, thiocarboxyl, dithiocarboxyl, C_1-C_{40} alkoxycarbonyl, C_1-C_{40} alkoxythiocarbonyl, C_1-C_{40} alkylthiocarbonyl, or phosphonyl groups;

15 r is an integer having a value of from 0 to about 10;

15

 Q^1 is independently at each occurrence structure (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) or (h)



wherein M^1 is selected from the group consisting of monovalent metal cations, divalent metal cations, trivalent metal cations, ammonium ions, C_1-C_{40} alkylammonium ions, C_1-C_{40} dialkylammonium ions, C_1-C_{40} trialkylammonium ions, C_1-C_{40} tetraalkylammonium ions, C_4-C_{40} tetraarylpophosphonium ions, C_1-C_{40} trialkylsulfonium ions, C_4-C_{40} triarylsulfonium ions or C_4-C_{40} aryl C_1-C_{40} dialkylsulfonium ions; and

s is an integer or a fraction of an integer having a value of 1, $\frac{1}{2}$ or $\frac{1}{3}$;

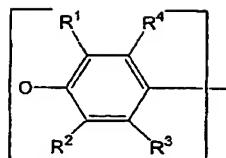
said method comprising mixing components (A), (B) and (C) under melt processing conditions.

10 19. A method according to claim 18 in which the organic polymer matrix comprises at least one polymer comprising structural units selected from the group consisting of:

(1) polyphenylene ether structural units corresponding to structure I

WO 02/37507

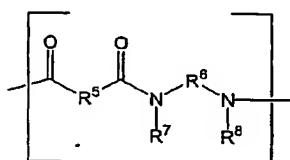
PCT/US01/22468



I

wherein R¹-R⁴ are independently hydrogen, halogen, C₁-C₁₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, or C₄-C₂₀ cycloalkyl;

(2) polyamide structural units corresponding to structure II



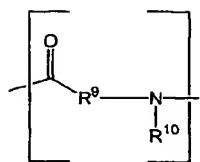
II

5 wherein R⁵ and R⁶ are independently C₁-C₂₀ alkylene, C₆-C₂₀ arylene, or C₅-C₂₀ cycloalkylene, and

R⁷ and R⁸ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl; and structure III

WO 02/37507

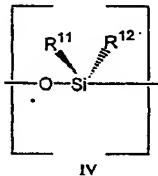
PCT/US01/22468



III
wherein R⁹ is C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene, or C₅-C₂₀ cycloalkylene, and

R¹⁰ is C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

(3) polysiloxane structural units corresponding to structure IV

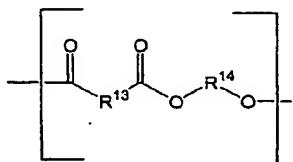


5 wherein R¹¹ and R¹² are independently C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₄-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

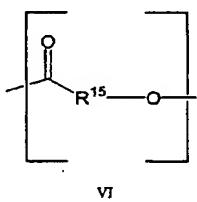
WO 02/37507

PCT/US01/22468

(4) polyester structural units corresponding to structure V



wherein R¹³ and R¹⁴ are independently C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene; and structure VI

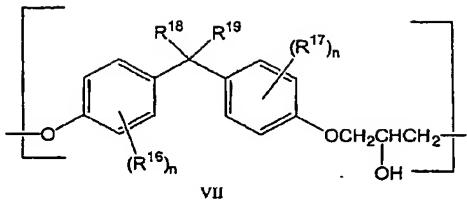


wherein R¹⁵ is C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene;

5 (4) polypeoxide structural units corresponding to structure VII

WO 03/37507

PCT/US01/22468



wherein R¹⁶ and R¹⁷ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₄-C₂₀ aryl, C₅-C₂₁ aralkyl or C₄-C₂₀ cycloalkyl;

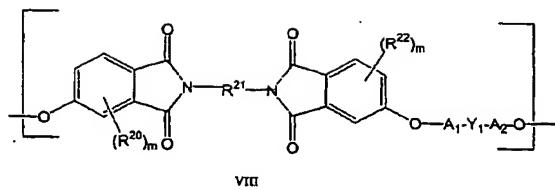
5 R¹⁸ and R¹⁹ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl, and further R¹⁸ and R¹⁹ may together form a C₄-C₂₀ cycloaliphatic ring which may be substituted by one or more C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₅-C₂₁ aralkyl, and C₅-C₂₀ cycloalkyl groups or a combination thereof; and

n is an integer from 0 to 4;

(5) polyetherimide structural units corresponding to structure VIII

WO 92/37507

PCT/US01/32468



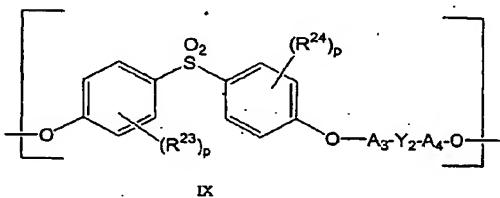
wherein R²⁰ and R²² are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

R²¹ is C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene;

each A¹ and A² is a monocyclic divalent aryl radical and Y¹ is a bridging radical in which one or two carbon atoms separate A¹ and A²; and

m is an integer from 0 to 3;

(6) polyethersulfone structural units corresponding to structure IX



wherein R²³ and R²⁴ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₅-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

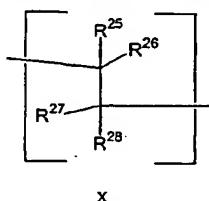
WO 02/37507

PCT/US01/22468

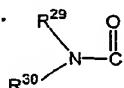
each A^3 and A^4 is a is a monocyclic divalent aryl radical and Y^2 is a bridging radical in which one or two carbon atoms separate A^3 and A^4 ; and

p is an integer from 0 to 3;

(7) olefin polymer structural units corresponding to structure X



5 wherein R^{25} , R^{26} , R^{27} and R^{28} are independently at each occurrence halogen, cyano, carboxyl, C_1-C_{20} alkoxy carbonyl, C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl, C_5-C_7 aralkyl, C_5-C_{20} cycloalkyl or



groups,

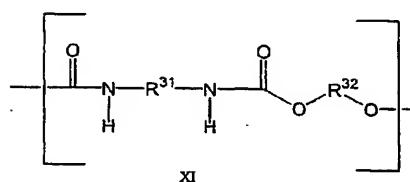
10 wherein R^{29} and R^{30} are C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl, C_7-C_7 aralkyl or C_5-C_{20} cycloalkyl groups; or

R^{29} and R^{30} together form a C_3-C_{20} cycloaliphatic group;

WO 02/37507

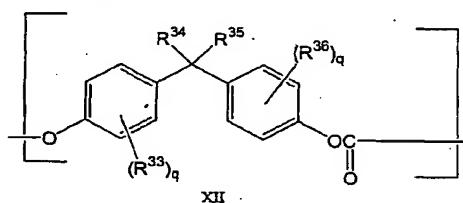
PCT/US01/22468

(8) polyurethane structural units corresponding to structure XI



wherein R^{31} and R^{32} are independently C_2 – C_{20} alkylene, C_4 – C_{20} arylene, C_4 – C_{20} diarylene, C_4 – C_{20} diaralkylene or C_5 – C_{20} cycloalkylene; and

(9) polycarbonate structural units corresponding to structure XII



5 wherein R^{33} and R^{34} are independently at each occurrence halogen, C_1 – C_{20} alkyl, C_6 – C_{20} aryl, C_7 – C_{21} aralkyl, or C_5 – C_{20} cycloalkyl;

R^{34} and R^{35} are independently hydrogen, C_1 – C_{20} alkyl, C_6 – C_{20} aryl, C_7 – C_{21} aralkyl or C_5 – C_{20} cycloalkyl, and further R^{34} and R^{35} may together form a C_4 – C_{20} cycloaliphatic ring

WO 02/37507

PCT/US01/22468

which may be substituted by one or more C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₃-C₂ aralkyl, and C₅-C₁₀ cycloalkyl groups or a combination thereof; and

q is an integer from 0 to 4.

20. A method according to claim 18 in which the electrically conductive filler (B) comprises at least one member of the group consisting of

5 carbon fibrils;

carbon black;

carbon fibers; and

metallic particles.

10 21. A method according to claim 18 wherein component (A) is present in an amount between about 50 and about 99.9 percent, component (B) is present in an amount between about 0.1 and about 20 percent and component (C) is present in an amount between about 0.001 and about 10 percent, based on the total weight of the composition.

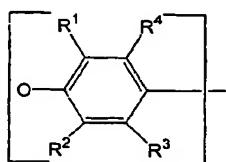
15 22. A method according to claim 21 in which the conductivity enhancing agent is selected from the group consisting of at least one metal salt of a mono-, di-, tri- or tetracarboxylic acid.

20 23. A method according to claim 22 in which the metal salt comprises at least one cation selected from among the cations of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, copper, silver, zinc, cadmium and tin.

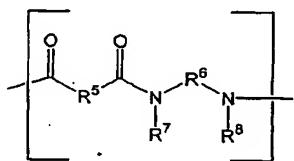
WO 02/37507

PCT/US01/22468

24. A method according to claim 23 in which the organic polymer matrix (A) includes at least one polymer comprising structural units selected from the group consisting of



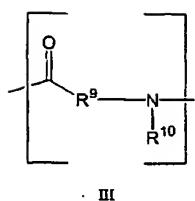
wherein R¹-R⁴ are independently hydrogen or methyl;



5 wherein R⁵ and R⁶ are independently C₂-C₁₀ alkylene; R⁷ and R⁸ are independently hydrogen or methyl; and

WO 02/37507

PCT/US01/22468



wherein R⁹ is C₁-C₂₀ alkyne and R¹⁰ is hydrogen or methyl.

25. A method according to claim 24 further comprising at least one impact modifying agent, said impact modifying agent being present in an amount between about 0.1 and about 20 weight percent based upon the total weight of the composition.

26. A method according to claim 25 in which component (A) comprises poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and nylon 6,6; component (B) comprises carbon fibrils; and component (C) comprises calcium stearate.

27. A method according to claim 15 in which the conductivity enhancing agent (C) is at least one member of the group consisting of

R³⁸-(CO₂)(Ca⁺⁺)_u(H⁺)_v

XIV

wherein R³⁸ is a C₁-C₄₀ aliphatic radical, a C₃-C₄₀ cycloaliphatic radical, or a C₄-C₄₀ aromatic radical;

t is an integer having a value of from 1 to 10;

u is an integer or half integer having a value of from 1/2 to 5; and

WO 92/37507

PCT/US01/22468

v is an integer having a value of 1-2n.

28. A method according to claim 15 wherein component (B) is a salt of a polymeric acid.

29. A method of enhancing the electrical conductivity of an electrically conductive polymer composite composition comprising:

5 (A) an organic polymer matrix;

(B) an electrically conductive filler;

10 said method comprising combining components (A) and (B) under melt processing conditions with a conductivity enhancing agent (C) selected from the group consisting of salts of carboxylic acids, salts of thiocarboxylic acids, salts of dithiocarboxylic acids, salts of sulfonic acids, salts of sulfinic acids, salts of phosphonic acids, salts of phosphinic acids, and mixtures thereof.

15 30. A method according to claim 29 in which component (A) comprises at least one thermoplastic selected from the group consisting of polyphenylene ethers, polyamides, polysiloxanes, polyesters, polyimides, polyetherimides, polysulfides, polysulfones, polyethersulfones, olefin polymers, polyurethanes, and polycarbonates.

20 31. A method according to claim 29 in which component (A) comprises at least one thermoset selected from the group consisting of polyepoxides, phenolic resins, polybismaleimides, natural rubber, synthetic rubber, silicone gums, and thermosetting polyurethanes.

32. A method of enhancing the electrical conductivity of an electrically conductive polymer composite composition comprising:

25 (A) an organic polymer matrix; and

(B) an electrically conductive filler;

WO 02/37507

PCT/US01/22468

said method comprising combining components (A) and (B) under melt processing conditions with a conductivity enhancing agent (C) having structure XIII,

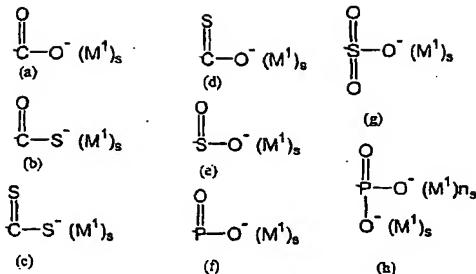
 $R^{27}-(Q^1)_r$

XIII

wherein R^{27} is a C_1-C_{40} aliphatic radical, a C_3-C_{40} cycloaliphatic radical, or a C_4-C_{40} aromatic radical, said radicals being optionally substituted by one or more substituents, said substituents being independently at each occurrence halogen, amino, ammonium, C_1-C_{40} alkylamino, C_1-C_{40} dialkylamino, C_1-C_{40} trialkylammonium, C_4-C_{40} arylamino, C_4-C_{40} diarylamino, C_1-C_{40} alkyl, C_1-C_{40} alkoxy, C_1-C_{40} alkylthio, C_1-C_{40} alkylsulfinyl, C_1-C_{40} alkylsulfonyl, C_2-C_{40} cycloalkyl, C_4-C_{40} aryl, C_4-C_{40} aryloxy, C_4-C_{40} arylthio, C_4-C_{40} arylsulfinyl, C_4-C_{40} arylsulfonyl, hydroxysulfonyl, hydroxy, mercapto, cyano, oxo, imino, aminocarboxyl, hydroxyimino, alkoxyimino, nitro, nitroso, formyl, carboxyl, carboxylate, thiocarboxyl, dithiocarboxyl, C_1-C_{40} alkoxy carbonyl, C_1-C_{40} alkoxythiocarbonyl, C_1-C_{40} alkylthiocarbonyl, or phosphonyl groups;

5 r is an integer having a value of from 0 to about 10;

10 Q^1 is independently at each occurrence structure (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) or (h)



wherein M^1 is selected from the group consisting of monovalent metal cations, divalent metal cations, trivalent metal cations, ammonium ions, C_1-C_{10} alkylammonium ions, C_1-C_{10} dialkylammonium ions, C_1-C_{10} trialkylammonium ions, C_1-C_{10} tetraalkylammonium ions, C_6-C_{10} tetraarylpophosphonium ions, C_1-C_{10} trialkylsulfonium ions, C_4-C_{10} triarylsulfonium ions or C_6-C_{10} aryl C_1-C_{10} dialkylsulfonium ions; and

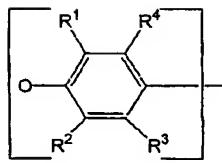
5 n is an integer or a fraction of an integer having a value of 1, $1/2$ or $1/3$.

33. A method according to claim 32 in which the organic polymer matrix comprises at least one polymer comprising structural units selected from the
10 group consisting of

(1) polypheylene ether structural units corresponding to structure I

WO 02/37507

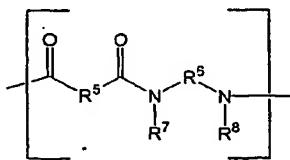
PCT/US01/22468



I

wherein R¹-R⁴ are independently hydrogen, halogen, C₁-C₁₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, or C₄-C₂₀ cycloalkyl;

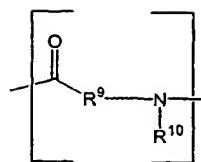
(2) polyamide structural units corresponding to structure II



II

wherein R⁵ and R⁶ are independently C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene, or C₃-C₂₀ cycloalkylene, and

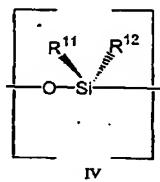
R⁷ and R⁸ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₄-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl; and structure III



III

wherein R⁹ is C₁-C₂₀ alkylene, C₆-C₂₀ arylene, or C₅-C₂₀ cycloalkylene, and
 R¹⁰ is C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

(3) polysiloxane structural units corresponding to structure IV



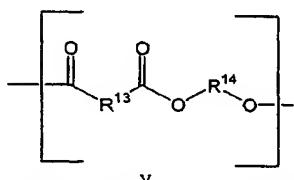
IV

5 wherein R¹¹ and R¹² are independently C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

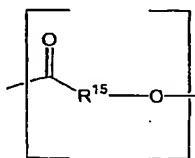
WO 02/37507

PCT/US01/22468

(4) polyester structural units corresponding to structure V

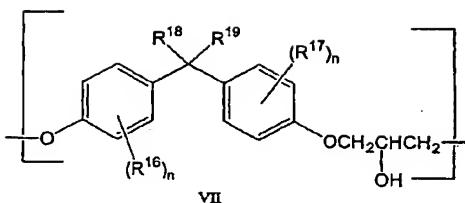


wherein R¹³ and R¹⁴ are independently C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene; and structure VI



wherein R¹⁵ is C₁-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene;

5 (5) polyepoxide structural units corresponding to structure VII

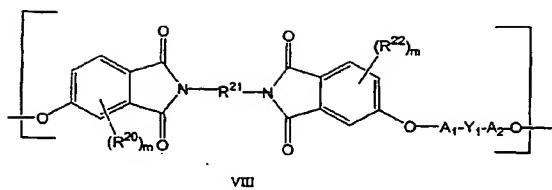


wherein R¹⁶ and R¹⁷ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

5 R¹⁸ and R¹⁹ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl, and further R¹⁸ and R¹⁹ may together form a C₄-C₂₀ cycloaliphatic ring which may be substituted by one or more C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, and C₅-C₂₀ cycloalkyl groups or a combination thereof; and

n is an integer from 0 to 4;

(6) polyetherimide structural units corresponding to structure VII



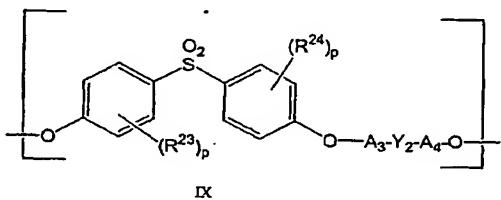
wherein R^{20} and R^{22} are independently at each occurrence halogen, C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl, C_5-C_{21} aralkyl or C_5-C_{20} cycloalkyl;

R^{21} is C_2-C_{20} alkylene, C_6-C_{20} arylene or C_5-C_{20} cycloalkylene;

each A^1 and A^2 is a monocyclic divalent aryl radical and Y^1 is a bridging radical in which one or two carbon atoms separate A^1 and A^2 ; and

n is an integer from 0 to 3;

(7) polyethersulfone structural units corresponding to structure IX



wherein R^{23} and R^{24} are independently at each occurrence halogen, C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl, C_5-C_{21} aralkyl or C_5-C_{20} cycloalkyl;

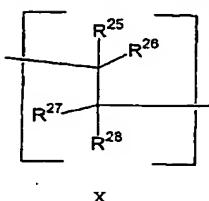
WO 02/37507

PCT/US01/22468

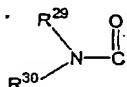
each A^3 and A^4 is a monocyclic divalent aryl radical and Y^2 is a bridging radical in which one or two carbon atoms separate A^3 and A^4 ; and

p is an integer from 0 to 3;

(8) olefin polymer structural units corresponding to structure X



5 wherein R^{23} , R^{24} , R^{27} and R^{28} are independently at each occurrence halogen, cyano, carboxyl, C_1 - C_{20} alkoxy carbonyl, C_1 - C_{20} alkyl, C_6 - C_{20} aryl, C_5 - C_{21} aralkyl, C_5 - C_{20} cycloalkyl or



groups,

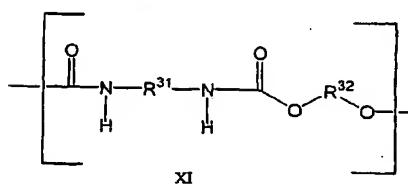
10 wherein R^{29} and R^{30} are C_1 - C_{20} alkyl, C_6 - C_{20} aryl, C_5 - C_{21} aralkyl or C_5 - C_{20} cycloalkyl groups; or

R^{29} and R^{30} together form a C_5 - C_{20} cycloaliphatic group;

WO 02/37507

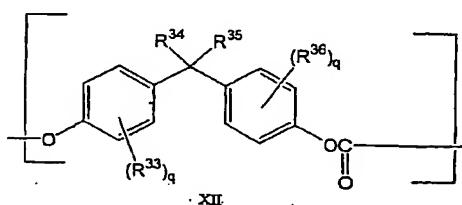
PCT/US01/22468

(9) polyurethane structural units corresponding to structure XI



wherein R³¹ and R³² are independently C₂-C₂₀ alkylene, C₄-C₂₀ arylene, C₄-C₂₀ diarylene, C₄-C₂₀ diaralkylene or C₅-C₂₀ cycloalkylene; and

(10) polycarbonate structural units corresponding to structure XII



5 wherein R³³ and R³⁶ are independently at each occurrence halogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₄-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl, or C₅-C₂₀ cycloalkyl;

R³⁴ and R³⁵ are independently hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, C₄-C₂₀ aryl, C₇-C₂₁ aralkyl or C₅-C₂₀ cycloalkyl, and further R³⁴ and R³⁵ may together form a C₄-C₂₀ cycloaliphatic ring

WO 02/37507

PCT/US01/22468

which may be substituted by one or more C₁-C₂₀ alkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₅-C₂₁ aralkyl, and C₅-C₂₀ cycloalkyl groups or a combination thereof; and

q is an integer from 0 to 4.

34. A method according to claim 32 in which the electrically conductive filler (B) comprises at least one member of the group consisting of

5 carbon fibrils;

carbon black;

carbon fibers; and

metallic particles.

10 35. A method according to claim 32 wherein component (A) is present in an amount between about 50 and about 99.9 percent, component (B) is present in an amount between about 0.1 and about 20 percent and component (C) is present in an amount between about 0.001 and about 10 percent, based on the total weight of the composition.

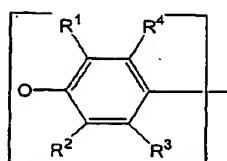
15 36. A method according to claim 35 in which the conductivity enhancing agent is selected from the group consisting of at least one metal salt of a mono-, di-, tri- or tetracarboxylic acid.

20 37. A method according to claim 36 in which the metal salt comprises at least one cation selected from among the cations of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, copper, silver, zinc, cadmium and tin.

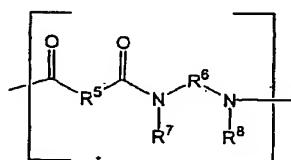
WO 02/J7507

PCT/US01/21468

38. A method according to claim 37 in which the organic polymer matrix (A) includes at least one polymer comprising structural units selected from the group consisting of



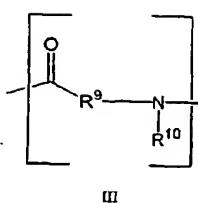
wherein R¹-R⁴ are independently hydrogen or methyl;



5 wherein R⁵ and R⁶ are independently C₂-C₁₀ alkylene; R⁷ and R⁸ are independently hydrogen or methyl; and

WO 02/37507

PCT/US01/22468



wherein R⁹ is C₁-C₂₀ alkylene and R¹⁰ is hydrogen or methyl.

39. A method according to claim 38 further comprising at least one impact modifying agent, said impact modifying agent being present in an amount between about 0.1 and about 20 weight percent based upon the total weight of the composition.

40. A method according to claim 39 in which component (A) comprises poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and nylon 6,6; component (B) comprises carbon fibrils; and component (C) comprises calcium stearate.

41. A method according to claim 29 in which the conductivity enhancing agent (C) is at least one member of the group consisting of



XIV

wherein R³⁸ is a C₁-C₄₀ aliphatic radical, a C₃-C₄₀ cycloaliphatic radical, or a C₄-C₄₀ aromatic radical;

t is an integer having a value of from 1 to 10;

u is an integer or half integer having a value of from 1/2 to 5; and

WO 02/37507

PCT/US01/22468

v is an integer having a value of 1-2u.

42. A method according to claim 29 wherein component (B) is a salt of a polymeric acid.

43. An electrically conductive polymer composite composition comprising:

(A) an organic polymer matrix comprising poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) in an amount equivalent to about 35 to about 65 weight percent, nylon 6,6 in an amount equivalent to about 65 to about 35 weight percent, and an impact modifier in an amount equivalent to about 5 to about 15 weight percent;

(B) an electrically conductive filler comprising carbon fibrils in an amount equivalent to from about 0.1 to about 2.0 weight percent; and

(C) a conductivity enhancing agent comprising calcium stearate in an amount equivalent to about 0.1 and about 2.0 weight percent;

wherein weight percent refers to the weight percent of the component relative to the total weight of the composition.

44. A molded article prepared from the composition of claim 43.

45. A method of preparing an electrically conductive polymer composite composition comprising:

(A) an organic polymer matrix comprising poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) in an amount equivalent to about 35 to about 65 weight percent, nylon 6,6 in an amount equivalent to about 65 to about 35 weight percent, an impact modifier in an amount equivalent to about 5 to about 15 weight percent;

(B) an electrically conductive filler comprising carbon fibrils in an amount equivalent to about 0.1 to about 2.0 weight percent; and

WO 92/37507

PCT/US01/22468

(C) a conductivity enhancing agent comprising calcium stearate in an amount equivalent to about 0.1 and about 2.0 weight percent;
wherein weight percent refers to the weight percent of constituent relative to the total weight of the composition;

5 said method comprising combining components (A), (B) and (C) under melt processing conditions.

46. A method according to claim 45 wherein the poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether and impact modifier are first melt mixed under melt processing conditions at a temperature in a range between about 270 and 320°C, and thereafter 10 nylon 6,6 carbon fibrils and calcium stearate are added to the mixture of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether and impact modifier, and the whole is subjected to further melt processing.

47. A method of enhancing the electrical conductivity of an electrically 15 conductive polymer composite comprising:

(A) an organic polymer matrix comprising poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) in an amount equivalent to about 35 to about 65 weight percent, nylon 6,6 in an amount equivalent to about 65 to about 35 weight percent, an impact modifier in an amount equivalent to about 5 to about 15 weight percent; and

(B) 20 an electrically conductive filler comprising carbon fibrils in an amount equivalent to from about 0.1 to about 2.0 weight percent;
wherein weight percent refers to the weight percent of constituent relative to the total weight of the composition;

25 said method comprising combining components (A) and (B) with a conductivity enhancing agent comprising calcium stearate in an amount equivalent to about 0.1 to about 2.0 weight percent calcium stearate based upon the total weight of the composition.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		box 4 Application No PCT/US 01/22468
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01B1/22 H01B1/24 H01B1/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Unknown documents searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ, INSPEC, IBM-TDB		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199522 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 1995-164666 XP002184647 & JP 07 085722 A (GUNZE KK), 31 March 1995 (1995-03-31) abstract	1-10, 13-24, 27
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 197603 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1976-04922X XP002184648 & SU 455 376 A (VASILENOK YU I), 23 April 1975 (1975-04-23) abstract	1-4, 6-9, 13-18, 20-23, 27
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Parent family numbers are listed in annex.
* Special properties of cited documents:		
A document defining the technical subject of the art which is not considered to be of particular relevance		
B earlier document not published on or after the international filing date		
C document which may raise doubts on priority, claimed invention or which is used to anticipate the publication of the application for an invention or other special reason (as specified)		
D document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
E document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
F later document published after the international filing date which may call for consideration in view of the claimed invention but which is not considered to be of particular relevance		
G earlier document not published on or after the international filing date		
H document of particular relevance; the claimed invention cannot be comprehended now or cannot be comprehended in view of an inventive step when the document is taken alone		
I document of particular relevance; the claimed invention cannot be comprehended now or cannot be comprehended in view of an inventive step when the document is taken alone or in combination with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
J document similar to the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
16 January 2002	29/01/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 8013 Potsdam 2 Tel. (+49-71-246-2040, 21 21 201 epo el. Fax (+49-71-246-2016	Authorized officer Drouot-Orillon, M-C	

Form PCT/ISA/010 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/22468
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 382 622 A (KADOKA HUMBERTO T ET AL) 17 January 1995 (1995-01-17) column 5, line 1-11; claim 1	1-4, 6-9, 13-18, 20-23, 27
Y	US 4 451 536 A (BARLOW ANTHONY ET AL) 29 May 1984 (1984-05-29) the whole document	1-4, 6-9, 13-18, 20-23, 27
A	EP 0 582 919 A (NESTE OY) 16 February 1994 (1994-02-16) claims 1-57	1-47

Form PCT/ISA/010 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. of Application No.
PCT/US 03/22468

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7085722	A 31-03-1995	NONE	
SU 455376	A 30-12-1974	SU 455376 A1	30-12-1974
US 5382622	A 17-01-1995	CA 2100052 A1 US 5985194 A US 5409981 A	08-01-1995 16-11-1999 25-04-1995
US 4451536	A 29-05-1984	BE 897044 A1 CA 1196135 A1 DE 3321661 A1 FR 2528616 A1 GB 2122626 A ,B IT 1161935 B JP 59006242 A NL 8302138 A NO 832147 A SE 8303392 A	14-12-1983 29-10-1985 15-12-1983 16-12-1983 18-01-1984 18-03-1987 13-01-1984 02-01-1984 16-12-1983 16-12-1983
EP 0582919	A 16-02-1994	FI 923580 A US 5340499 A AT 172480 T CA 2103512 A1 CN 1083826 A ,B DE 69321673 D1 DE 69321673 T2 EP 0545729 A1 EP 0582919 A2 JP 3017903 B2 JP 6207012 A JP 3108894 B2 JP 6136264 A KR 238809 B1 US 5928565 A US 5346649 A US 5531932 A	12-02-1994 23-08-1994 15-11-1998 12-02-1994 16-03-1994 26-11-1998 27-05-1999 09-06-1993 15-02-1994 13-03-2000 26-07-1994 13-11-2000 17-05-1994 15-01-2000 27-07-1999 13-09-1994 02-07-1996

Form PCT/ISA/216 (patent family entries) (May 1992)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H 01 B 1/24
H 01 B 13/00

F I

H 01 B 1/24 Z
H 01 B 13/00 501 P

テーマコード (参考)

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 トート,マイケル・レスリー

アメリカ合衆国、12308、ニューヨーク州、スケネクタディ、アベニュー・エー、1801番

(72) 発明者 ロドリゲス, デビッド・アーネスト

アメリカ合衆国、12020、ニューヨーク州、マルタ、スコット・ミスト・ウェイ、4番

(72) 発明者 ティン, サイペイ

アメリカ合衆国、12159、ニューヨーク州、スリンガランズ、ピタースイート・レーン、18番

F ターム (参考) 4J002 AC011 AC071 BC031 BG041 BG051 BG101 BH011 BH021 CC031 CD051
CF061 CF071 CF081 CF191 CG011 CH071 CK021 CL031 CM041 CN031
CP031 DA016 DA036 DA066 DC006 EG017 EV097 EV197 EV257 EW127
EW137 FA016 FA046 FD116 FD117 GQ00
5G301 DA02 DA18 DA20 DA43 DA51 DA53 DA55 DA57 DA59

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.